



Уральский
федеральный
университет

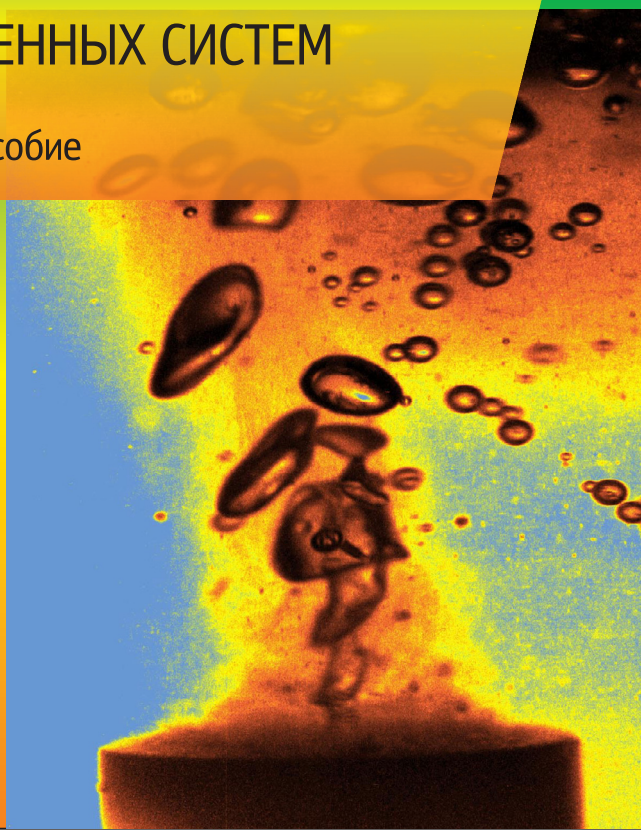
имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина

Химико-
технологический
институт

В. А. НИЗОВ
В. А. НИКУЛИН

ЭНЕРГОИМПУЛЬСНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Учебное пособие



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЫЦИНА

В. А. Низов, В. А. Никулин

ЭНЕРГОИМПУЛЬСНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом УрФУ для студентов,
обучающихся по программам бакалавриата и магистратуры
по направлениям подготовки
18.03.01, 18.04.01 «Химическая технология»,
18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы
в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2017

УДК 66.086.2-934.3(075.8)

ББК 35.114я73

Н61

Р е ц е н з е н т ы:

Научно-образовательный центр
профессионально-педагогического образования
Российского государственного профессионально-педагогического
университета

(директор центра кандидат технических наук,
доктор педагогических наук, профессор В. А. Федоров);

Е. С. Филатов, доктор химических наук, главный научный сотрудник
(Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН)

Низов, В. А.

Н61 Энергоимпульсные эффекты в технологиях гетероген-
ных систем : учеб. пособие / В. А. Низов, В. А. Никулин ;
М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер.
ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 151 с.

ISBN 978-5-7996-2185-8

Учебное пособие посвящено интенсификации технологических процессов химико-технологического профиля. Рассмотрены четыре типа воздействия на системы, которые либо приводят к качественно новым возможностям извлечения ценных компонентов, либо определяют направленность процессов и скорость взаимодействия на границе раздела фаз. Материал, представленный в пособии, опирается не только на доступные источники информации, но и на собственные экспериментальные исследования авторов.

Для студентов, осваивающих дисциплины в рамках модуля «Энергоимпульсные воздействия в технологиях неорганических веществ».

УДК 66.086.2-934.3(075.8)

ББК 35.114я73

ПРЕДИСЛОВИЕ

Пути человеческие неисповедимы... Это преднамеренное искажение банальной истины наиболее точно отражает и объясняет судьбу нескольких отечественных поколений, переживших крутые повороты в общественном переустройстве российского бытия, охватывающего вторую половину века XX и начало века XXI. Многие технические специалисты, получившие достойную теоретическую подготовку в учебных заведениях того времени, попали на промышленные предприятия в период их интенсивного развития. В контакте со специалистами прикладной отечественной научной школы они освоили приемы создания новых технических решений и их реализации в рамках действующих производств. Не беремся судить в масштабах всего народного хозяйства, но для технических специалистов предприятий оборонного комплекса и Минсредмаша эта характерная особенность обеспечила высокий технический уровень и конкурентоспособность продукции, зачастую превосходящей самые высокие зарубежные образцы того времени.

Работа над настоящим пособием прежде всего преследует цель содействия, систематизации и сохранения накопленного опыта, совершенствования действующих технологий и самих технологий, опасность утраты которых прослеживается уже явно, а с учетом провозглашенной необходимости импортозамещения после десятилетий безответственного руководящего опыта «успешных менеджеров», помочь тем, кто придет к ним на смену, обрести уверенность в собственных силах и устранить опасный гипертрофированный уклон на сырьевое-колониальный характер отечественной производственной базы в условиях современного рынка.

Широта обозначенной темы отражает уверенность авторов в том, что эпоха узкой специализации, столь важной и необходимой на начальных этапах научно-технического прогресса, не может обеспечить превосходства разработок в постиндустриальный период. Для решения задач высокого ранга в современных условиях неизбежно будут востребованы творческие коллективы с масштабным междисциплинарным потенциалом и соответствующим уровнем руководства.

ВВЕДЕНИЕ

Современная мозаика организации общественного производства чрезвычайно разнообразна. И несмотря на этот неоспоримый факт, существует общее и неизменно узнаваемое свойство, которое присуще любой области взаимодействия человека с природными системами. Подавляющее большинство реализуемых процессов природного и «рукотворного» характеров протекают на границе раздела фаз. В этом смысле «ничто не ново под луной», и исследование общих закономерностей в совершенно противоположных областях познавательной активной деятельности не выглядит безнадежным донкихотством. Реальный мир можно представить в виде калейдоскопа с бесконечно изменяющимися сочетаниями не только взаимного сопряжения фрагментов между собой, но и всевозможных форм взаимного обмена на границах фрагментов под воздействием внешних условий. Реально овладеть приемами целенаправленного управления взаимным обменом на границе раздела фаз (сопряжения фрагментов) – вот та сверхзадача для технологий независимо от масштабов исследуемых объектов, их структуры и типов обменных процессов. Следуя формальной логике, можно сослаться на классическую монографию Д. А. Франк-Каменецкого «Основы макрокинетики, диффузия и теплопередача в химической кинетике». Задачей макроскопической кинетики является изучение химических реакций в реальных условиях ее макроскопического протекания в природе или технике с учетом побочных физических процессов, накладывающихся на основной химический процесс. Распространенность химических реакций в природной среде и технических системах занимает достойное центральное место, но не охватывает весь масштаб гетерогенных процессов, сопутствующих химическим превращениям или протекающих независимо от химических превращений. Наиболее типичные примеры: фракционирование примесных компонентов в процессах кристаллизации из раствора, классификация дисперсионных фаз, наложение волновых функ-

циональных воздействий на типовые процессы гидрометаллургии. К самому широкому классу инженерных задач целенаправленного воздействия на гетерогенные системы, вне всякого сомнения, следует отнести процессы, связанные с высокотемпературным «вскрытием» упорного минерального сырья, технологические приемы совмещения пиро- и гидрометаллургических переделов химико-металлургических производств, способы интенсификации процессов выщелачивания ценных компонентов и утилизации вмещающих их фаз.

Круг инженерных задач в любых областях приложения творческих усилий могут представлять: интенсификация процессов, протекающих на границе раздела фаз; подавление нежелательных процессов на фоне основных, приводящих к заданным результатам; достижение качественно нового, результирующего эффекта в технологиях извлечения ценных компонентов; сокращение удельных энергетических и материальных затрат. Вот тот набор, к которому обращено настоящее пособие и это те аспекты, которые заинтересованный читатель может критически оценить и использовать для расширения кругозора.

Глава 1

ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ – ОСНОВА МАССОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Еще в глубокой древности люди знали о трех агрегатных состояниях вещества – твердом, жидком и газообразном. С развитием науки стало понятно, что при изменении температуры или давления одно из состояний может переходить в другое, причем эти переходы, как правило, обратимы. Считается, что современный образованный человек имеет достаточные представления о самих состояниях и об их взаимных переходах. Однако существуют еще два агрегатных состояния – плазма и сверхкритические флюиды, находясь в которых вещества обладают специфическими свойствами.

Впервые вещества в сверхкритическом состоянии наблюдал в 1822 г. французский физик Ш. Каньяр де ла Тур. Решив выяснить, происходит ли что-нибудь с жидкостями, нагреваемыми в наглухо закрытом металлическом шаре, он ввел в изучаемую среду простейший датчик – небольшой камешек. Нагревая и потряхивая шар, французский физик установил, что звук, издаваемый камешком при столкновении со стенкой шара, в некий момент резко меняется – становится глуше и заметно слабее. Для каждой жидкости такое изменение наступало при строго определенной температуре, которую стали именовать точкой Каньяра де ла Тура (сейчас в учебниках и справочниках эту точку называют критической). Однако что именно происходило с жидкостью в этой точке, некоторое время было неясно. Настоящий интерес к новому явлению возник лишь в 1869 г. после экспериментов ирландского специалиста Т. Эндрюса, исследовавшего свойства CO_2 при изменении температуры и давления. Этот газ легко сжижался при повышении давления, а поскольку опыты проводились в толстостенных стеклянных трубках, можно было видеть, что в них происходит. При 31 °C и 73 атм. граница (мениск), разделяющая жидкий и газообразный

диоксид углерода, исчезала, весь объем равномерно заполнялся молочно-белой опалесцирующей жидкостью. Дальнейшее повышение температуры совершенно меняло картину – жидкость быстро становилась прозрачной и очень подвижной, в ней постоянно перетекали струи, напоминающие потоки теплого воздуха над нагретой поверхностью. Последующее повышение температуры и давления не вызывало видимых изменений. Точка, в которой происходит такой переход, была названа критической, а состояние вещества – сверхкритическим. По существу, это новое агрегатное состояние вещества. Для него был предложен и используется до сих пор специальный термин – сверхкритический флюид (от англ. *fluid* – жидкость, жидкий, текучий), обозначаемый в литературе аббревиатурой СКФ.

Постепенно изучение сверхкритических флюидов привело к обнаружению у них весьма необычного сочетания свойств (табл. 1.1): низкой плотности (к примеру, плотность воды в форме СКФ в три раза ниже, чем в обычных условиях), малой вязкости и низкой звукопроводности (последнее и помогло Каньяру де ла Туру обнаружить это явление). Кроме того, сверхкритические флюиды обладают высокой проникающей способностью (у них высок коэффициент диффузии). Установлено также, что флюиды представляют собой нечто среднее между жидкостью и газом. Они могут сжиматься как газы и в то же время, подобно жидкостям, способны растворять твердые вещества, причем их растворяющая способность резко возрастает при повышении давления.

Одно из самых распространенных и экологически безвредных веществ – вода, но перевести ее в сверхкритическое состояние довольно трудно, так как параметры критической точки: $t_{кр} = 374\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{кр} = 220\text{ атм}$ [1] (рис. 1.1).

Современные технологии позволяют создавать установки, отвечающие соответствующим требованиям, но реализация процессов в этих диапазонах температур и давлений представляет определенные трудности. Сверхкритическая вода растворяет почти все органические соединения (которые не разлагаются при указанной температуре). В присутствии кислорода вода становится мощнейшей

Т а б л и ц а 1.1

**Критические параметры
состояния некоторых растворителей**

Растворитель	Критические параметры		
	Температура, $T, ^\circ\text{C}$	Давление, $P, \text{МПа}$	Плотность, $\rho, \text{кг/м}^3$
Диоксид углерода	31,3	7,29	468
Аммиак	123,3	11,3	235
Вода	374,4	22,65	322
Метанол	240,5	7,89	278
Этанол	243,4	6,30	276
Изопропанол	235,2	4,70	274
Этан	32,4	4,83	203
Пропан	96,8	4,2	217
н-Бутан	152,0	3,75	225
н-Пентан	196,6	3,33	232
н-Гексан	234,2	2,96	234
Бензол	288,9	4,83	302
Хлортрифторметан	28,8	3,90	579
Оксид азота	36,5	7,14	450
Диэтиловый эфир	193,6	3,63	265

окислительной средой: органические соединения за несколько минут превращаются в H_2O и CO_2 . Характер изменения физико-химических свойств воды представлен на рис. 1.2. В настоящее время исследуются возможность перерабатывать с использованием СКФ бытовые отходы, прежде всего – пластиковую тару. В будущем намечено разработать установки для уничтожения запасов химического оружия и обезвреживания сточных вод.

Привычное уравнение Клайперона – Менделеева отражает взаимосвязь основных параметров идеальных газов, но не позволяет даже на качественном уровне обнаружить теоретическое обоснование существования сверхкритических флюидов.

Оказывается, что взаимодействие молекул столь сильно усложняет физическую картину, что точное уравнение состояния идеального газа не удастся записать в строгой аналитической форме. В таком случае прибегают к приближенным формулам, найденным полуэмпирически. Наиболее удачной формулой является уравнение Ван-дер-Ваальса. Взаимодействие молекул имеет сложный характер. На сравнительно больших расстояниях между молекулами действуют силы притяжения. По мере уменьшения расстояния силы притяжения сначала растут, но затем уменьшаются и переходят в силы отталкивания. Притяжение и отталкивание молекул можно рассматривать и учитывать раздельно. Отталкивание молекул обнаруживается только на очень малых расстояниях. Оно быстро растет по мере сближения молекул. Это обстоятельство позволяет ввести представление о радиусе сближения молекул, за пределами которого молекулы не в состоянии сблизиться. Каждая молекула окружена как бы сферой непроницаемости для других молекул. Это приводит к тому, что свободный объем для движения молекул фактически оказывается меньше, чем объем сосуда, в котором находится газ, на некоторую величину b , равную сумме собственных объемов молекул. Отталкивание молекул будет учтено, если в уравнении Клапейрона вместо объема V подставить $V - b$. Уравнение состояния для моля реального газа примет вид:

$$p = \frac{RT}{V - b}.$$

Учтем теперь притяжение молекул, возникающее на расстояниях, превышающих радиус сближения. Притяжение молекул уменьшает давление. Вблизи стенки сосуда на каждую молекулу действует направленная от стенки сила, образованная от суммарного действия других молекул (вблизи стенки каждая молекула с одной стороны – со стороны газа – окружена другими). Эта сила тем

больше, чем ближе молекулы друг к другу, т. е. чем больше плотность газа. Поэтому поправка, уменьшающая давление за счет притяжения молекул, будет пропорциональна N^2/V^2 . Окончательное уравнение состояния для моля неидеального газа может быть представлено в виде:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}.$$

Это и есть уравнение Ван-дер-Ваальса. Постоянные b и a называются поправками Ван-дер-Ваальса. Для каждого газа они определяются из опыта, поэтому и называются полуэмпирическими. Достоинством уравнения Ван-дер-Ваальса является то обстоятельство, что оно при очень больших плотностях приближенно описывает и свойства жидкости, в частности, ее плохую сжимаемость. Поэтому есть основание полагать, что уравнение Ван-дер-Ваальса позволит отразить и переход от жидкости к газу (или от газа к жидкости). Рассмотрим поведение изотермы Ван-дер-Ваальса для реального газа. Представим это уравнение в виде степенного, для чего умножим обе части уравнения на $V^2(V - b)$. Тогда оно примет вид уравнения третьей степени по объему:

$$pV^3 - pbV^2 = RTV^2 - ab.$$

Уравнение третьей степени имеет либо один, либо три действительных корня. Анализ этого уравнения показывает, что оно имеет три действительных корня при достаточно низких температурах (в области высоких температур при всех давлениях имеет место только один корень). Существование трех действительных корней для объема при фиксированных температуре и давлении означает, что изотерма в некоторой области давлений пересекает изобару в трех местах (рис. 1.3).

В области «извилины» (участок KM) изотерма трижды пересекает изобару. На участке $[V_1, V_2]$ давление растет с увеличением объема. Такая зависимость парадоксальна. Это может означать, что в данной области с веществом происходит что-то необычное. Что именно, это, к сожалению, невозможно увидеть из приближен-

ного уравнения Ван-дер-Ваальса. Необходимо обратиться к опыту. Опыт показывает, что в области «извилины» на изотерме в состоянии равновесия вещество расслаивается на две фазы: на жидкую и газообразную. Обе фазы сосуществуют одновременно и находятся в фазовом равновесии. В фазовом равновесии протекают процессы испарения жидкости и конденсации газа. Они идут с такой интенсивностью, что полностью компенсируют друг друга: количество жидкости и газа с течением времени остается неизменным. Газ, находящийся в фазовом равновесии со своей жидкостью, называется насыщенным паром. На рис. 1.4 представлена графическая интерпретация совмещения представленных уравнений, которая на качественном уровне пригодна для объяснения перехода веществ в сверхкритическое состояние.

Какими путями вещества могут попадать в состояние сверхкритики, как их удерживать достаточное время в этом состоянии и как реализовать возникающие в этом состоянии технологические процессы самого различного назначения – это и есть наиболее интересная задача для технологов современности.

Преобладающее число процессов, реализуемых в промышленности, изначально относится к гетерогенным системам. Даже такие процессы, как движение и нагревание жидкостей или газа, есть результат взаимодействия разнородной пары – текущей среды и теплоносителя. С технологической точки зрения наиболее значимы многофазные системы с разными динамическими, термодинамическими, химическими потенциалами взаимодействующих фаз, что предопределяет межфазный обмен массой, импульсом, энергией. Такие процессы межфазного переноса перечисленных качеств и составляют основу всех материальных технологий. Акты взаимодействий являются неравновесными процессами (по одному или нескольким из перечисленных выше качеств), протекающими в технологических аппаратах или реакторах. В полной мере к таким процессам, протекающим в технологических аппаратах, относятся процессы, наблюдаемые в сложно-реакционных гетерогенных системах. Особенность этих систем заключается в том, что при движении через технологический аппарат, например гомогенной или дис-

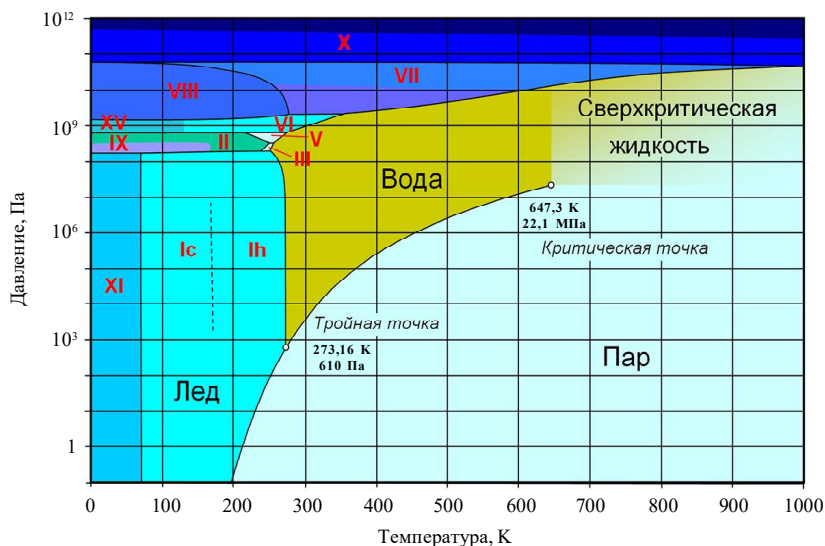


Рис. 1.1 Диаграмма фазовых переходов для воды

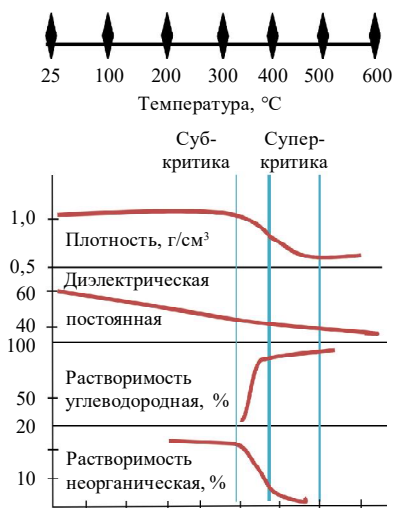


Рис. 1.2. Изменение свойств воды под давлением 250 атм.

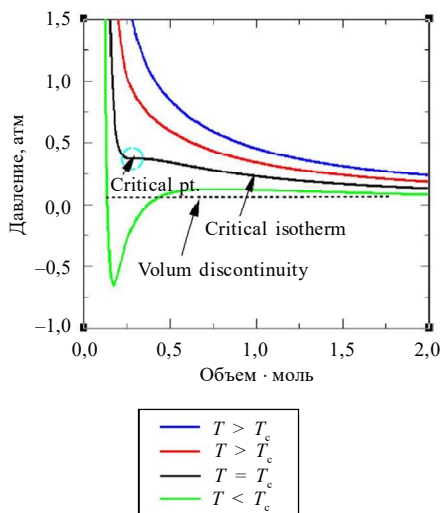


Рис. 1.4. Интерпретация уравнений Клайперона – Менделеева и Ван-дер-Ваальса

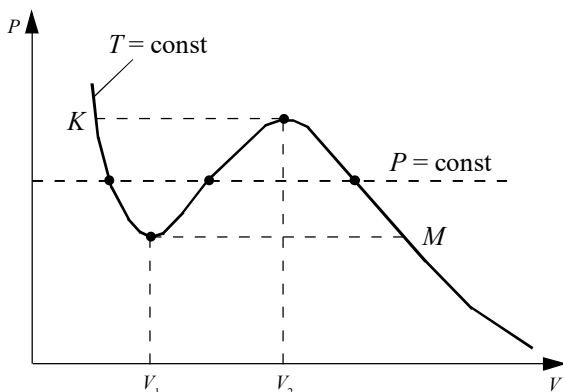


Рис. 1.3. К решению уравнения Ван-дер-Ваальса

персной среды (двухфазной), за счет протекания ряда последовательных или параллельных химических, физических превращений, среда становится трехфазной системой, а в некоторых случаях «четырефазной» [2]. При этом в реакционной гетерогенной системе наблюдаются явления, когда возникновение и интенсивное развитие одного из параллельных или параллельно-последовательных процессов в общей системе приводит к замедлению или прекращению другого процесса [3]. Кроме того, появление третьей или четвертой фазы коренным образом меняет структуру потока в технологическом аппарате, условия микро- и макросмешения, а также кинетические константы основополагающих процессов.

Существуют два подхода в описании статике межфазных явлений. Основой первого из них, термодинамического, является предположение о том, что межфазный слой обладает определенным запасом поверхностной энергии. Эта энергия затрачивается на работу, направленную на образование поверхности раздела фаз. В этом подходе переходная зона между двумя контактирующими объемными фазами представляет собой геометрическую поверхность, не имеющую толщины. На этой поверхности происходит скачкообразное изменение параметров состояния вещества. Такое представление является превалирующим в теории поверхностных явлений. Межфазный слой рассматривается как некий «черный ящик»,

содержание которого неизвестно. Во втором подходе межфазный слой моделируется слоем конечной толщины и предполагает плавное изменение свойств вещества по его толщине. Здесь необходимо изучение сил, действующих между частицами вещества, как в объемных фазах, так и в межфазном слое. В обоих подходах мерой взаимодействия контактирующих фаз является поверхностное натяжение, смысл которого зависит от используемого подхода. Энергетическое определение: поверхностное натяжение – это удельная работа по увеличению поверхности при ее растяжении в условиях постоянства температуры. Силовое определение: поверхностное натяжение – это сила, действующая на единицу длины линии, которая ограничивает поверхность жидкости. Механическая трактовка поверхностного натяжения требует изучения действующих в переходной зоне сил, образующих электрические и молекулярные поля, затухающие при углублении в каждую из смежных фаз. Межмолекулярное взаимодействие имеет электрическую природу и складывается из сил притяжения и сил отталкивания. Ориентационные силы действуют между полярными молекулами, обладающими дипольными электрическими моментами. Взаимодействие диполей зависит от их взаимной ориентации, и поэтому силы дипольного взаимодействия называются ориентационными.

Индукционные силы действуют между полярной и неполярной молекулами. Полярная молекула создает электрическое поле, которое поляризует молекулу с электрическими зарядами, равномерно распределенными по объему. Положительные заряды смещаются по направлению электрического поля, а отрицательные – против. В результате у неполярной молекулы индуцируется дипольный момент. Между неполярными молекулами действует дисперсионное молекулярное взаимодействие. Природа этого взаимодействия была выяснена полностью только после создания квантовой механики. В атомах и молекулах электроны сложным образом движутся вокруг ядер. В среднем по времени дипольные моменты неполярных молекул оказываются равными нулю, но мгновенное значение дипольного момента отлично от нуля. Мгновенный диполь создает электрическое поле, поляризующее соседние молекулы

благодаря индукции. Силы отталкивания действуют между молекулами на очень малых расстояниях, когда приходят в соприкосновение заполненные электронные оболочки атомов, входящих в состав молекул[4].

Существующий в квантовой механике принцип Паули запрещает проникновение заполненных электронных оболочек друг в друга. К хорошему согласию с данными экспериментов приводит допущение, что потенциальная энергия сил отталкивания обратно пропорциональна двенадцатой степени расстояния. Описанные механизмы составляют основу микроописания взаимодействий электромагнитной природы между электрически нейтральными частицами. Для макроописания системы, как правило, используют предположение о существовании среднего молекулярного поля. Это предположение допускает возможность выделения в среде элемента объема с линейным размером, меньшим радиуса дальнего действия межмолекулярных сил, но содержащим число молекул, позволяющее сформировать равномерное распределение плотности вещества [5]. На предположении существования среднего молекулярного поля построена теория неидеальных газов, к числу которых можно отнести жидкости.

К любой молекуле жидкости, находящейся вблизи твердой поверхности, приложена результирующая сила, направленная внутрь жидкой фазы. Эта сила может рассматриваться как дополнительное внешнее давление, действующее на объем жидкости. Таким образом, твердая разделяющая поверхность вносит возмущение в граничащую с ней жидкость, экранируя силы притяжения между молекулами жидкости и формируя межфазный слой. Толщина этого слоя определяется радиусом дальнего действия сил межмолекулярного притяжения из условия: $F > 0$ при $R > r > 0$; $F = 0$ при $r \geq R$. Здесь F – межфазная объемная сила, действующая на жидкость со стороны разделяющей поверхности, r – расстояние от точки до поверхности, R – радиус дальнего действия межмолекулярных сил притяжения. Для молекулы жидкости, находящейся на границе межфазного слоя и объемной фазы, возмущающее воздействие твердой поверхности затухает, а условием равновесия среды в этой

точке будет равенство давлений сил притяжения и сил отталкивания. На изотерме Ван-дер-Ваальса (рис. 1.5) это точка со значением внешнего давления $P = 0$. Степень возмущающего воздействия твердой поверхности на жидкую фазу определяется абсолютным значением внешнего давления P_b в уравнении Ван-дер-Ваальса. Максимальная величина воздействия достигается в точке A изотермы Ван-дер-Ваальса, что отвечает расположению точки на границе раздела твердой фазы и жидкости. В точке E изотермы жидкость обладает свойствами объемной фазы. В пределах рассмотренного межфазного слоя возмущающая объемная сила направлена в сторону объемной фазы жидкости, а ее действие эквивалентно приложению дополнительного внешнего давления

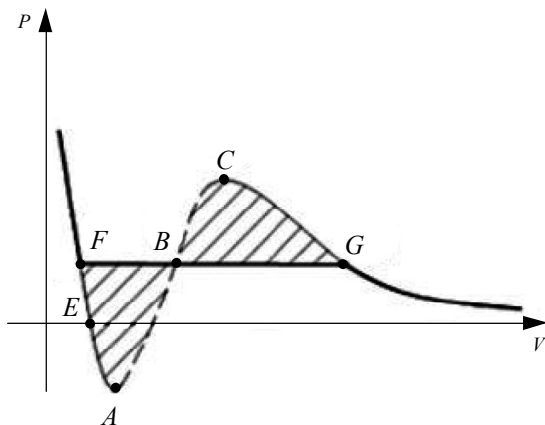


Рис. 1.5. Соотношение сил отталкивания и притяжения на межфазной границе

Приведенные соображения относятся к случаю, когда взаимодействие молекул жидкости с молекулами материала твердой поверхности полностью отсутствует. На практике такой случай реализуется достаточно редко, например, когда ртуть находится в контакте со стеклом. В реальных веществах, как правило, существует межмолекулярное взаимодействие контактирующих фаз.

Интенсивность такого взаимодействия может быть оценена коэффициентом смачивания, определяемого из уравнения Юнга :

$$\gamma_{(ТВ-Г)} = \gamma_{(Ж-Г)} + \gamma_{(Ж-ТВ)} \cos \theta,$$

$$k = \frac{\gamma_{(ТВ-Г)} - \gamma_{(Ж-ТВ)}}{\gamma_{(Ж-Г)}} = \cos \theta,$$

где γ – определяют поверхностные натяжения на границах раздела твердой (ТВ), жидкой (Ж) и газообразной (Г) фаз; угол θ – краевой угол смачивания; k – коэффициент смачивания.

Коэффициент смачивания может принимать значения $1 < k < 1$, а каждому значению k отвечает точка на нисходящей ветви изотермы Ван-дер-Ваальса, определяющая состояние среды на границе раздела твердой и жидкой фаз (рис. 1.6). Поверхностным натяжениям γ соответствуют определенные участки изотермы, толщина межфазного слоя и направление объемной силы [6].

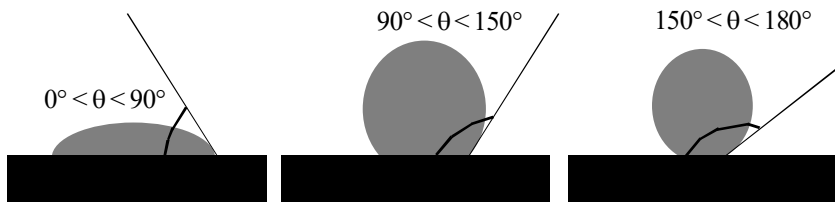


Рис. 1.6. Возможные варианты контакта твердой и жидкой фаз

Выше представлено состояние межфазной границы в состоянии равновесия. Термодинамическое описание реальных процессов включает разделение на «систему» и «внешнюю среду». По характеру взаимодействия с окружающей средой принято разделение на три типа:

- изолированные системы не обмениваются с внешней средой ни энергией, ни веществом;
- закрытые системы обмениваются с внешней средой энергией, но не обмениваются веществом;
- открытые системы обмениваются с внешней средой и энергией, и веществом [7].

Основное отличие реальных систем состоит в том, что системы далеки от равновесия и, как правило, находятся под воздействием посторонних сил. Процессы теплопроводности и диффузии в неподвижной среде в чистом виде могут наблюдаться только в твердых телах, так как в жидкостях и газах на эти процессы неизбежно накладываются движение среды как целого – свободная и вынужденная конвекции. Если причиной движения служит разность температур или концентраций, которая приводит к переносу тепла или вещества, то говорят о свободной или естественной конвекции. Если движение вызывается внешними силами, то процесс носит название вынужденной конвекции. Наиболее общее описание процессов переноса достигается, если не отделять молекулярные потоки от конвективных и пользоваться средними скоростями отдельных компонентов, включающими как молекулярный, так и конвективный перенос. Характер конвективной передачи тепла или вещества зависит от характера движения газа или жидкости (рис. 1.7). В зависимости от гидродинамической обстановки процесса это движение может быть ламинарным либо турбулентным. В ламинарном потоке механизм передачи тепла или вещества по существу такой же, что и в неподвижной среде. В турбулентном потоке, напротив, осуществляется совершенно иной механизм передачи. Перенос здесь производится турбулентными пульсациями – беспорядочным движением малых объемов газа или жидкости.

При описании процессов передачи между потоком газа или жидкости и твердой поверхностью часто вводят условное понятие приведенной пленки. Считают, что вдали от границы раздела фаз

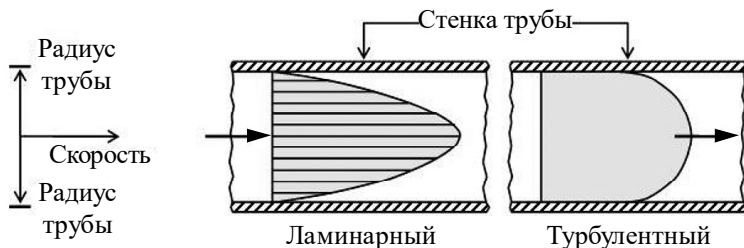


Рис. 1.7. Характер движения жидкости в трубе

температура и концентрация постоянны и что изменение этих величин происходит только в слое толщиной δ , непосредственно прилегающей к поверхности. Толщину δ подбирают таким образом, чтобы получить истинную интенсивность переноса в допущении, что механизм его в пленке является чисто молекулярным. Влияние критерия Рейнольдса на характер движения жидкости оказывается различным в зависимости от геометрических условий. В гидродинамике различают два типа задач о характере движения жидкости – так называемые внешнюю и внутреннюю задачи. Под внешней задачей подразумевается обтекание изолированного тела потоком, общие размеры которого можно считать бесконечными. Роль линейного размера при этом будет играть размер обтекаемого тела. Под внутренней задачей подразумевается поток внутри трубы или канала. В этом случае линейный размер – внутренний диаметр. Во внешней задаче переход от ламинарного режима к турбулентному происходит без скачка, плавным образом. Во внутренней задаче смена режимов происходит скачком при определенном критическом значении критерия Рейнольдса. Это явление носит название гидродинамического кризиса. В точке гидродинамического кризиса резким скачком меняются значения всех величин, характеризующих поток, в частности критериев Нуссельта и Стентона. Характерной и замечательной особенностью внутренней задачи является область чисто ламинарного режима движения жидкости – так называемого Пуазейля, в котором турбулентность полностью отсутствует [8]. В последнее время все чаще отмечают третий режим течения жидкостей – кавитацию. Отмечены попытки на качественном уровне представить этот режим «ламинарнее ламинарного».

Качественное различие между этими режимами заключается в отношении скорости движения условного элементарного объема молекул жидкости к скорости движения всего объема жидкости. При равенстве этих скоростей имеем ламинарный режим движения жидкости. В случае, если скорость движения элементарного объема молекул больше, чем скорость движения всего объема жидкости, имеем турбулентный режим движения жидкости. В об-

ратном случае, когда скорость движения элементарного объема молекул меньше, чем скорость движения всего объема, жидкости приходится разрывать межмолекулярные связи, образуются внутрижидкостные полости-разрывы, имеем кавитационный режим движения жидкости [9, с. 200]. Утверждение несколько неожиданное, но оставим его обсуждение до рассмотрения этого режима по существу.

Тепломассообменные процессы, протекающие в тепловых установках или реакционных устройствах, часто интенсифицируются путем перемешивания материалов для достижения заданного технологического результата. Задача внешнего обтекания тел в условиях перемешивания может быть решена с помощью уравнений Навье – Стокса и неразрывности потока. Для решения этой задачи используют теорию подобия. Для вынужденного стационарного движения жидкости обобщенное уравнение гидродинамики имеет вид

$$E_u = f(Fr_m Re_m, \Gamma_1 \Gamma_2),$$

где E_u – критерий Эйлера; Fr_m – критерий Фруда; Re_m – критерий Рейнольдса; Γ_1, Γ_2 – симплексы геометрического подобия.

Несмотря на широкую распространенность процессов перемешивания в технике, технологиях и быту, к настоящему времени еще не разработаны корректные аналитические методы расчета аппаратов и отдельных их элементов. Для решения практических задач широко применяются экспериментальные методы, основанные на проведении необходимых измерений в лабораторных условиях на моделях. Особенно это актуально при использовании перемешивающих устройств, не описанных в литературе, когда приходится изучать эффекты, опираясь на экспериментальные исследования.

В самом общем виде к гетерогенным процессам относятся процессы в системах: газ – твердое вещество; газ – жидкость; жидкость – твердое вещество; твердое вещество – твердое вещество; жидкость – жидкость (несмешивающиеся). При протекании гетерогенного процесса наряду с чисто химической кинетикой большое значение имеет макрокинетика, поэтому для управления гетерогенными процессами важна идентификация лимитирующей стадии.

Для идентификации лимитирующей стадии исследуется зависимость скорости реакции от температуры. На этой зависимости можно выделить три области:

- скорость процесса возрастает с ростом температуры и выполняется закон Аррениуса. Это кинетическая область протекания процесса, в чистом виде управляющими являются микрокинетические параметры – T, P, C ;

- скорость процесса практически не зависит от температуры. Диффузионная область. Энергия активации диффузии падает, и соответственно изменение температуры не приводит к изменению коэффициента диффузии, и величина скорости изменяется незначительно. Управляющие здесь параметры – макрокинетические, связанные со скоростью подачи реагентов степенью перемешивания и диспергирования реагентов. В этой области, в соответствии со скоростью диффузии по первому закону Фика, управляющим параметром является концентрация реагентов, но отличительным признаком диффузионной области является первый порядок реакции по компоненту независимо от порядка реакции или молекулярности реакции;

- переходная область. Скорость растет с увеличением температуры, но закон Аррениуса не соблюдается. Здесь управляющие и макрокинетические, и микрокинетические факторы, но интенсивность их воздействия на процесс меньше, чем соответствующие области протекания. С точки зрения протекания реакции переходная область менее перспективна, но следует учитывать, что по ходу гетерогенного процесса он может переходить из одной области в другую.

Гетерогенный процесс, как правило, многостадийный процесс. Наиболее просто он объясняется в системе жидкость – газ, который обычно представляют в три стадии:

- I. Область внешней диффузии – подвод газа и жидкости к поверхности раздела фаз, которая формируется искусственно в подавляющем большинстве случаев;

- II. Химическое взаимодействие (кинетическая область);

- III. Отвод продуктов от поверхности раздела фаз (внешне диффузионная область протекания).

В подавляющем большинстве случаев процессы в системе жидкость – газ протекают во внешней диффузионной области, поэтому при проектировании оборудования необходимо решать проблему одновременного увеличения линейной скорости подачи реагентов и увеличения площади поверхности насадки. Для того чтобы создать необходимую площадь поверхности контакта фаз, следует уменьшить линейные размеры насадки, следовательно, увеличивается сопротивление при увеличении линейной скорости, поэтому необходимо находить оптимум (компромис).

Процессы в системе газ – твердое вещество более сложны. В наиболее полном масштабе представляются как совокупность следующих стадий:

1. Диффузия газообразного реагента к поверхности твердой частицы (внешняя диффузия);
2. Диффузия газообразного реагента через слой продукта к поверхности раздела фаз (внутренняя диффузия);
3. Адсорбция газообразного реагента на поверхности раздела фаз;
4. Растворение газообразного реагента в твердом исходном веществе;
5. Диффузия от поверхности раздела фаз к потенциальному центру образования ядра новой фазы;
6. Химическая реакция;
7. Диффузия от потенциального центра образования ядра новой фазы к поверхности раздела фаз;
8. Растворение газообразного реагента в твердом исходном веществе;
9. Десорбция газообразного реагента с поверхности раздела фаз;
10. Диффузия газообразного реагента через слой продукта от поверхности раздела фаз (внутренняя диффузия);
11. Диффузия газообразного реагента с поверхности твердой частицы (внешняя диффузия);

Все 11 стадий проходят только в том случае, если $A_{\text{ТВ}} + B_{\text{газ}} = C_{\text{ТВ}} + D_{\text{газ}}$. Если же $A_{\text{ТВ}} = C_{\text{ТВ}} + D_{\text{газ}} - 6$ стадий, начиная с шестой по первую. Если же $A_{\text{ТВ}} + B_{\text{газ}} = C_{\text{ТВ}} - 6$ стадий, начиная с первой по шестую.

Внешняя диффузионная область протекания процесса в системе газ – твердое тело

Для расчета скорости процесса в системе газ – твердое тело представим, что сферическая частица обдувается газовым потоком, движущимся со скоростью ω . Радиус частицы R_s . Так как частица имеет шероховатую поверхность, вокруг нее существует практически неподвижный пограничный слой газа, оказывающий основное сопротивление процессу диффузии газообразного реагента к поверхности твердой частицы. Толщина пограничного слоя δ . Концентрация газообразного компонента на внешней поверхности пограничного слоя такая же, как и концентрация компонента в ядре потока. Концентрация компонента на поверхности твердой частицы ZB_s . Скорость процесса в области внешней диффузии $U_{\text{кд}}$:

$$U_{\text{кд}} = D_{\text{кд}} \frac{ZB - ZB_s}{\delta}. \quad (1.1)$$

Скорость процесса определяется как произведение коэффициента диффузии на отношение разности концентрации газообразного компонента и толщины пограничной пленки. Отношение коэффициента диффузии к толщине пограничной пленки называется *коэффициентом массоотдачи* в области конвективной диффузии:

$$\beta_{\text{кд}} = \frac{D_{\text{кд}}}{\delta}. \quad (1.2)$$

Исходя из этих соотношений, можно сказать, что скорость гетерогенного процесса, протекающего в области конвективной диффузии, определяется природой газообразных компонентов, концентрацией газообразных компонентов и линейной скоростью подачи реагентов, поскольку именно линейная скорость подачи реагентов определяет величину толщины пограничной пленки. Среди всех этих факторов наиболее существенным является линейная скорость подачи реагентов, а основным управляющим фактором, применимым в области конвективной диффузии, является скорость подачи реагентов:

$$U_{\text{кд}} = \beta_{\text{кд}} (ZB - ZB_s). \quad (1.3)$$

Это строгое уравнение полезно для понимания сути, потому что ZB_s неопределима. Принимают, что как только молекула газа достигла твердой частицы, наступает химическая реакция. И уравнение вынужденно трансформируется:

$$U_{\text{кд}} = \beta_{\text{кд}} ZB. \quad (1.4)$$

ZB – концентрация газа в ядре газового потока. Скорость химического превращения при этом на несколько порядков завышается. Допущение позволяет рассчитать время полного превращения, если процесс протекает в области конвективной диффузии, т. е. используется правило: какое количество газа подошло к поверхности твердой частицы, такое же количество твердого вещества и вступило во взаимодействие. Соответственно скорость может быть выражена следующей формулой:

$$\beta_{\text{кд}} ZB = - \frac{dG_A}{S d\tau}. \quad (1.5)$$

Изменение массы вещества, отнесенное к площади поверхности контакта фаз и промежутку времени, в течение которого происходит это взаимодействие,

$$\beta_{\text{кд}} ZB = - \frac{\rho_A R^2 dR}{R_s^2 d\tau}. \quad (1.6)$$

Последнее уравнение позволяет связать время обработки материала (τ), исходный радиус частицы R_s и радиус непрореагировавшей части или радиус непрореагировавшего ядра.

$$\int_0^\tau d\tau = - \int_{R_s}^0 \frac{\rho_A R^2 dR}{\beta_{\text{кд}} ZB R_s^2}, \quad (1.7)$$

$$\tau = \frac{\rho_A \cdot R_s}{3 \cdot \beta_{\text{кд}} \cdot ZB}. \quad (1.8)$$

Это уравнение связывает время обработки материала τ , исходный радиус частицы R и радиус непрореагировавшей части (радиус непрореагировавшего ядра). На интенсивность протекания процесса во внешней диффузионной области, помимо ранее перечисленных факторов, оказывает влияние и размер частиц.

Внутридиффузная область

Основные сопротивления процессу в диффузной области сосредоточены при транспорте реагентов через слой продукта реакции, образующийся на поверхности твердой частицы. Скорость процесса во внутридиффузной области будет определяться концентрацией компонентов на поверхности твердой частицы и размером твердой частицы. Коэффициент диффузии во многом определяется пористой структурой слоя продукта, поскольку при прохождении через слой продукта молекулы газообразных реагентов сталкиваются не только между собой, но и со стенкой пор. Определяющим фактором управления при протекании процесса во внутридиффузной области является размер обрабатываемых частиц. Признаки протекания процесса во внутридиффузионной области:

1) сильная зависимость скорости процесса от диаметра частиц твердого материала;

2) незначительное влияние температуры на скорость процесса.

В этом случае концентрация газообразного реагента A меняется от C_A до нуля на пространстве от внешней оболочки частицы до ядра (рис. 1.8).

Скорость внутренней диффузии в соответствии с законом Фика выражается уравнением

$$v_{\text{вн. диф}} = -\frac{1}{aF} \frac{dn_A}{d\tau} = D_{\text{эфф}} \frac{dC_A}{dR} = \frac{D_{\text{эфф}}}{\Delta R} \Delta C_A,$$

где $D_{\text{эфф}}$ – эффективный коэффициент диффузии, учитывающий пористость твердого вещества, извилистость пор и т. д.; $\Delta R = R_0 - R$; R_0 – начальный внешний радиус твердой частицы; R – радиус ядра, уменьшающийся по мере протекания процесса.

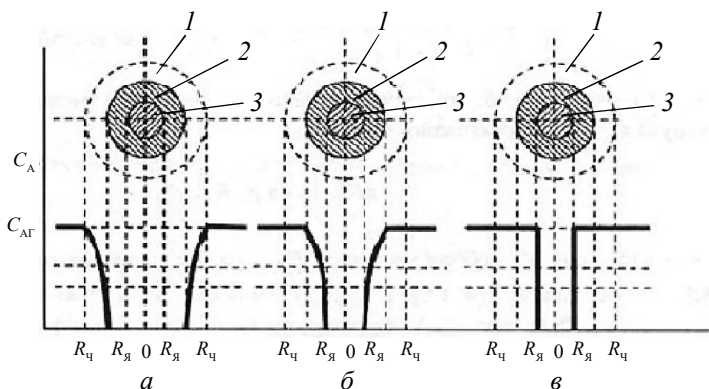


Рис. 1.8. Профили сечения продуктов реакции:

a – внешнEDIффузионного; *б* – внутридиффузионного; *в* – кинетического режимов

Интенсивность процесса, протекающего во внутридиффузионной области, сильно зависит от степени измельчения твердого вещества, так как радиус частицы входит в уравнение скорости.

Кинетическая область протекания гетерогенного процесса

Лимитирующей стадией является стадия химической реакции, и скорость процесса в целом зависит от ее скорости, так как скорости внешней и внутренней диффузии велики. Признаки протекания процесса в кинетической области:

- 1) сильная зависимость скорости процесса от температуры;
- 2) независимость скорости процесса от линейной скорости газа и интенсивности перемешивания, а также от размера пор.

Если химическая реакция необратима (например, реакция горения твердых тел), концентрация газообразного реагента на поверхности ядра уменьшится от исходной концентрации C_A до нуля, т. е. до его полного израсходования. Скорость поверхностной реакции может быть описана законами химической кинетики:

$$v_p = -\frac{1}{aF} \frac{dn_A}{d\tau} = kC_A^n.$$

Скорость химической стадии может быть увеличена либо вследствие возрастания концентрации газообразного реагента (как и в случае предыдущих стадий), либо главным образом вследствие роста константы скорости реакции k , что достигается повышением температуры.

Для описания кинетики твердофазного взаимодействия используют три основные модели образования ядер новой фазы:

А. Образование ядер новой фазы происходит с одинаковой вероятностью на всей внешней поверхности твердой частицы при реализации физических условий процесса. Такая модель может быть применена при рассмотрении процессов разложения твердого материала, если температура процесса выше, чем температура начала разложения. В этом случае при реализации физических условий процесса вся поверхность твердой частицы покрывается слоем продукта, и дальнейшее продвижение к поверхности раздела фаз обуславливается только диффузионным сопротивлением, обусловленным как пористостью продукта, так и размером твердых частиц.

В. Образование ядер новой фазы на активных центрах с одинаковой вероятностью. В качестве активных центров рассматриваются дефекты кристаллической решетки твердого материала и включения микропримесей, которые обязательно присутствуют в любом материале. Согласно модели считается, что активные центры равномерно распределены по всей поверхности твердой частицы, и при реализации физических условий процесса на поверхности твердой частицы образуется фиксированное количество ядер новой фазы. В дальнейшем наблюдается рост ядер, что на начальном участке, в начальный период времени приводит к увеличению поверхности раздела фаз, а в дальнейшем – к ее уменьшению. Математически эта модель описывается уравнением сжимающейся сферы

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\tau,$$

где α – степень превращения твердого материала; k – константа скорости в соответствии с уравнением Аррениуса; τ – время обработки твердого материала. Модель сжимающейся сферы хорошо описывает процессы разложения твердого материала и некоторые процессы, связанные с выделением газообразного реагента.

С. Модель экспоненциального роста числа ядер новой фазы. Наиболее адекватная модель, подходящая под любой процесс. Модель предполагает, что активные центры на поверхности твердой частицы энергетически неоднородны. При реализации физических условий процесса ядра новой фазы образуются на активных центрах, обладающих наибольшей избыточной энергией. Появление поверхности раздела фаз приводит к активации центров, обладающих меньшей избыточной энергией, чем в первоначальный момент времени.

Зависимость скорости процесса от времени обработки твердого материала

Индукционный период. Он предназначен для накопления энергии в твердом веществе. Считается, что в течение индукционного периода протекают первичные превращения, приводящие к возникновению первых ядер новой фазы. Очевидно, что продолжительность индукционного периода зависит от температуры.

Период ускорения. Здесь протекают два параллельных процесса: образование ядер новой фазы и рост уже образовавшихся на начальном участке. Рост скорости связан с увеличением количества ядер новой фазы, а на рост скорости влияет увеличение ядер.

Период максимальной скорости

Период спада. Растущие ядра начинают соприкасаться между собой (попытки расти вглубь или вверх). Процесс переходит в диффузионную область, т. е. здесь вся поверхность твердой частицы покрыта ядрами новой фазы.

Реакционную способность твердых фаз можно варьировать в широких пределах благодаря изменению условий их получения или специальной термообработке, введению микропримесей, механическому или радиационному воздействию. В подавляющем большинстве случаев повышение активности реагентов связано с возникновением дефектов, природа и концентрация которых определяют поведение реагентов в любых твердофазных процессах, будь то химическая реакция, спекание или рекристаллизация.

Один из наиболее эффективных методов активирования реагентов связан с изменением их химической и термической предыстории, т. е. способа приготовления. При этом большое значение имеет как природа химического процесса, благодаря которому формируется реагент, так и условия осуществления этого процесса.

Самый распространенный способ получения оксидных реагентов основан на термоллизе – термическом разложении солей различных кислородных кислот, в том числе сульфатов, карбонатов, нитратов, оксалатов, ацетатов, цитратов, формиатов и стеаратов. При получении многокомпонентных оксидных материалов, свойства которых чувствительны к остаточной химической неоднородности, в качестве исходного материала предпочитают использовать не индивидуальные соли, а твердые растворы, компоненты которых находятся в атомной степени смешения [10].

Таким образом, реакционная способность твердофазных реагентов зависит от их химической и термической предыстории. Варьирование условий получения позволяет изменять пересыщение при формировании новой кристаллической формы и делает возможным (или невозможным) накопление в решетке продукта искажений, обусловленных особенностями структуры предшествующей фазы. Хорошо известно, что свойства твердофазных материалов очень чувствительны к некоторым химическим элементам, присутствующим в микроколичествах. Материаловеды широко используют прием введения микродобавок (называемый легированием или модифицированием) для активирования твердофазных реагентов. Эффект микродобавки определяется ее природой, концентрацией и характером распределения в матрице. При исследовании процессов легирования твердых фаз главными являются следующие вопросы:

- 1) какие микродобавки надо вводить, чтобы вызвать желаемый эффект изменения активности;
- 2) как вводить микрокомпоненты, чтобы эффект легирования был достаточно воспроизводимым;
- 3) от каких примесей следует избавляться и какие примеси более или менее безвредны.

Ответы на эти вопросы в каждом конкретном случае получают эмпирическим путем. Трудность обобщения экспериментальных данных обусловлена многообразием явлений, вызванных введением добавки. В частности, растворяясь в матрице, добавка изменяет концентрацию точечных и протяженных дефектов, изменяя тем самым

диффузионную подвижность составных частей решетки и зависящие от нее свойства. Концентрируясь на дислокациях и в поверхностном слое, примесные атомы изменяют подвижность дислокаций и тем самым влияют на скорость процессов, имеющих дислокационный механизм (начальные стадии твердофазного взаимодействия, усадка при спекании). Оставаясь в нерастворенном состоянии, включения примеси препятствуют диффузионным потокам вакансий от мелких кристаллитов к крупным, предотвращая тем самым рекристаллизацию материала.

Имеющаяся в литературе богатейшая информация о влиянии микродобавок на реакционную способность твердых фаз, к сожалению, очень противоречива. Это неудивительно, если учесть, что в большинстве случаев используют крайне несовершенные способы введения микродобавок, не обеспечивающие их однородного распределения, а обычно применяемые методы контроля (химический, рентгенографический и кристаллооптический анализ) не способны «уловить» остаточную химическую неоднородность.

Максимально гомогенное распределение микродобавок достигается сейчас благодаря применению методов соосаждения из пересыщенных растворов или приемов равновесной кристаллизации. Особенно эффективным является криохимический синтез, применимый практически ко всем материалам независимо от их химического и фазового состава. Что касается методов оценки однородности распределения микродобавок, то они известны в настоящее время только для твердых фаз, характеризующихся полиморфными, магнитными или сегнетоэлектрическими превращениями, и основаны на измерениях истинной теплоемкости или намагниченности.

Исследования последних лет показали, что в формировании активности твердофазных реагентов большую роль играют «собственные» микродобавки, т. е. примеси, обусловленные химической предысторией. Влияние фазы, продуктом топохимического превращения которой является реагент, не ограничено только ориентационным воздействием при формировании решетки.

Возможность активирования твердых фаз путем механического воздействия установили почти полтора века назад. Несколько позже было показано, что механическая энергия, подобно теплоте, свету и электрической энергии, инициирует многие твердофазные взаимодействия. Раздел химии, изучающий химические изменения

и превращения, происходящие во время или после завершения механического воздействия, получил название механохимии. Мощным импульсом к развитию механохимии является ее техническое применение, связанное с усовершенствованием процессов переработки минерального сырья, химического катализа и с созданием новых материалов.

Большой вклад в развитие механохимии внесла советская физико-химическая школа. Механические воздействия на твердофазные реагенты весьма разнообразны: измельчение под влиянием трения и ударов, прессование порошка, холодная обработка металлов и неметаллических материалов, действие взрывной волны и т. д. Самым распространенным видом механического активирования является измельчение или диспергирование твердых фаз. Проведение механической активации в мельницах – наиболее распространенная операция в механохимии. По-видимому, это обусловлено, во первых, относительной простотой проведения эксперимента и, во вторых, тем интересом, который проявляют к механохимии технологи, поскольку мельница – один из наиболее распространенных аппаратов для осуществления механического воздействия на вещество. Вместе с тем и механика, и физика процессов, происходящих в таких аппаратах, до сих пор остаются предметом многочисленных исследований. Большая часть этих исследований посвящена в основном оптимизации стадии измельчения с целью получения максимальной поверхности твердого тела при минимальных затратах энергии [11].

В последнее время твердофазные процессы, инициируемые механическим воздействием, стали предметом интенсивных исследований. По-видимому это связано с перспективами использования таких реакций в технике, особенно в области создания новых, так называемых сухих, технологических процессов, которые более экологически безопасны и экономически выгодны по сравнению с существующими. Известно, что химическое взаимодействие между твердыми веществами происходит не по всему объему реагирующих веществ и даже не по всей их поверхности, а на контактах частиц. Поэтому число контактов между реагирующими

частицами и их площадь имеют решающее значение для начальной стадии твердофазного процесса. Твердые частицы под воздействием усилий со стороны измельчающих тел претерпевают сначала упругую, а затем пластическую деформацию, пока в каком-либо сечении напряжение не превысит предела прочности материала. Затем происходит разделение частиц на более мелкие, которые разлетаются с определенной скоростью. Таким образом механическая энергия расходуется на упругую и пластическую деформации, образование новой поверхности в результате преодоления сил химической связи и кинетическое движение осколков.

Одна из специфических особенностей твердых тел состоит в том, что их реакционная способность не определяется однозначно химическим и фазовым составом. Например, чтобы получить высокопроводящий керамический электролит на основе полиалюмината натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$, в качестве исходных обычно используют механические смеси карбоната натрия и оксида алюминия, осуществляя реакцию $\text{Na}_2\text{CO}_3 + n\text{Al}_2\text{O}_3$. Однако успех полностью зависит от физико-химического состояния реагентов. Если в качестве исходной взять α -модификацию Al_2O_3 , то реакцию удастся осуществить только при температуре 1500 °С, предварительно подвергнув реагент специальной механической (длительное измельчение) и химической (воздействие HCl) обработке. Если же в качестве исходной взять метастабильную γ -модификацию Al_2O_3 , то начало взаимодействия существенно сдвигается в область более низких температур. Это явление, получившее название эффекта Хэдвэла, связано с повышенной реакционной способностью твердых тел во время или в результате кристаллографических превращений. В рассматриваемом случае в процессе нагревания реакционной смеси $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ превращается в корунд. Очевидно, что подвижность составных частей решетки при ее перестройке должна инициировать химические превращения с участием оксида алюминия. Для реакции многое зависит от относительной стабильности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая, как оказалось, в первую очередь определяется способом приготовления оксида (в частности, его химической предыстории). Если исходный оксид алюминия испытывает $\gamma \sim \alpha$ -переход

при сравнительно низких температурах, недостаточных для начала формирования фазы продукта β -глинозема), то само превращение мало инициирует реакцию. Именно так ведет себя γ - Al_2O_3 , полученный термическим разложением гидроксида и испытывающий переход $\gamma \sim \alpha$ при 600–800 °С. Напротив, γ - Al_2O_3 , полученный разложением квасцов и относительно стабильный вплоть до 1200 °С, испытывает превращение при 1200–1300 °С, когда успешно формируется фаза продукта и реакция завершается относительно быстро. Рассмотренный пример наглядно показывает, что активность твердофазных реагентов зависит не только от их химической и фазовой индивидуальности, но и от состояния кристаллической решетки, обусловлено способом приготовления или обработки реагентов. В настоящее время не вызывает сомнений, что эти различия в состоянии кристаллической решетки также связаны с образованием в ней различных видов дефектов.

Нормальным принято называть состояние твердых тел, дефектность которых обусловлена собственной разупорядоченностью решетки, являющейся однозначной функцией параметров состояния. Активным же называют состояние твердых тел, характеризующееся наличием неравновесных дефектов. Последние могут быть различны по природе и в разной степени влиять на реакционную способность твердых тел в тех или иных физико-химических процессах. В реальных условиях все виды неравновесных дефектов присутствуют в решетке твердого тела одновременно, влияя друг на друга и на реакционную способность по отношению к другим телам. Вместе с тем, сознательно варьируя условия формирования или обработки реагента, можно сделать так, чтобы один тип неравновесных дефектов доминировал над другими. Именно такой подход характерен сейчас для материаловедов, он позволяет контролируемым образом воздействовать на процессы твердофазного взаимодействия, максимально инициировать их благодаря применению активных фаз или активированию реакционных смесей в процессе взаимодействия. Несмотря на то, что выяснить природу активности в каждом конкретном случае очень сложно, а зачастую и невозможно, современных познаний вполне достаточно,

чтобы ответить на важнейшие в практическом смысле вопросы: как активировать реагенты или реакционные смеси при осуществлении конкретного твердофазного процесса (химическая реакция или спекание) и что следует делать, чтобы получать активные твердые фазы воспроизводимым образом.

При объяснении механизма возникновения и природы относительной стабильности активных фаз используют разные теории. Уже давно было замечено, что твердая фаза, образующаяся в результате топохимического процесса, испытывает влияние предшествующей фазы. Это явление, названное Хюттингом «памятью материи», связано с тем, что при образовании новой твердой фазы атомы или ионы стремятся кристаллографически закономерно располагаться по отношению к исходной решетке. Согласно Конобеевскому форма и ориентировка зародышей новых фаз при кристаллизации в анизотропной среде должны соответствовать минимуму свободной энергии, а этот минимум обеспечивается при максимальном сходстве в расположении атомов на соприкасающихся гранях новой и старой фаз.

Влияние термической предыстории на активность твердых фаз традиционно объясняют теорией пересыщения Рогинского, согласно которой активность и физико-химические свойства твердых тел зависят от того, насколько далека система от состояния равновесия в момент формирования решетки твердого продукта. Для количественной оценки пересыщения (следовательно, и активности) Рогинский с сотрудниками предложил величину $\Delta G^* = -RT \ln(\pi/p)$, где π – равновесное давление пара или газообразных продуктов разложения исходного реагента; p – давление, при котором реально осуществлялся процесс формирования новой фазы. Анализируя различные источники пересыщения, Рогинский выделил четыре основных типа:

- 1) фазовые пересыщения, которым соответствует определенная структурная форма, отличная от устойчивой (например, смесь BaCO_3 с диоксидом титана характеризуется фазовым пересыщением, если последний присутствует в форме метастабильного анатаза, превращающегося в рутил при нагревании);

2) пересыщения, обусловленные структурными отклонениями как следствием неравновесного роста кристаллов (например, твердые фазы, быстро закристаллизованные из пересыщенных растворов, всегда активнее кристаллов, формирующихся из той же среды в условиях, близких к равновесным);

3) пересыщения, обусловленные аномальным составом с повышенным химическим потенциалом одного из компонентов (например, оксид кобальта, образующийся при термическом разложении $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, содержит избыток кислорода и спекается более интенсивно, чем фаза равновесного состава);

4) пересыщения дисперсности, т. е. избыточная энергия, отличающая дисперсный твердый реагент от крупнокристаллического состояния. Очевидно, что для возникновения указанных выше пересыщений твердые реагенты необходимо формировать или обрабатывать в условиях, существенно отличающихся от равновесных. Важным выводом теории Рогинского является возможность накопления пересыщений за счет изменения условий синтеза (температуры, состава газовой фазы, концентрации растворов, метода осаждения, условий термообработки материала).

Метод интенсификации процессов за счет дискретно-импульсного ввода энергии базируется на полезном использовании физических эффектов, возникающих в парожидкостных средах при быстром изменении внешнего давления. Реализация этого метода предполагает существование или создание большого количества пузырьков, равномерно распределенных в жидкой фазе. При резком повышении давления в системе каждый пузырек сжимается, а потом схлопывается, выделяя импульс высокого давления в форме сферической ударной волны, или, если вблизи находится жесткая поверхность, образует кумулятивную микроструйку в направлении этой поверхности. В процессе схлопывания пузырька возможна его высокочастотная осцилляция с излучением в окружающую жидкость акустической энергии в ультразвуковом диапазоне. При быстром сбросе внешнего давления возникает эффект взрывного вскипания, сопровождающийся излучением импульса давления большой амплитуды и турбулизацией прилегающих слоев жидкости.

Как следствие, в пространстве между пузырьками возникают интенсивные микротечения с высокими мгновенными значениями локальной скорости, ускорения и давления. Множество динамически развивающихся пузырьков можно рассматривать как своего рода микротрансформаторы, преобразующие аккумулированную в системе потенциальную энергию в кинетическую энергию жидкости, распределенную дискретно в пространстве и во времени. При реализации метода используется известный принцип ударного воздействия, который лежит, например, в основе работы оптического лазера или в действии направленного взрыва, – медленное накопление сравнительно небольшого количества энергии и реализация ее в течение короткого времени в малой области пространства. Таким образом, за счет одновременного уменьшения пространственной и временной области локализации энергии достигается существенно высокое значение удельной мощности в зоне обработки. Независимо от способа практической реализации метода необходимо выполнение следующих требований:

1. Скорость трансформирования потенциальной энергии в системе должна превышать скорость ее аккумулирования ($V_m > V_A$).

2. Длительность трансформирования энергии должна быть чрезвычайно короткой, поскольку полезная мощность, выделяемая в виде импульса, обратно пропорциональна времени трансформации и прямо пропорциональна величине энергии, аккумулированной за это время ($N \approx E_p$).

3. Энергия в форме импульса должна выделяться одновременно в большом количестве малых локальных зон, равномерно расположенных во всем рабочем объеме аппарата [12].

Энергетические воздействия предполагают не только парные комбинации, а также тройные и более. Прогнозируемыми являются аддитивные эффекты. Для синергетических и антагонистических эффектов, в силу их нелинейности, анализ и прогнозирование результатов воздействий являются принципиально сложными, количество вариантов сочетаний синергетических и антагонистических эффектов велико.

Следующий принцип, на котором базируется методика интенсификации ХТП при импульсных энергетических воздействиях – это принцип концентрационной избирательности, который предполагает, что для интенсификации ХТП необходима концентрация энергетического воздействия на обрабатываемую среду в нужном месте и в нужное время. Так, например, для интенсификации процесса диспергирования необходимо приложение нагрузки (воздействия) в месте дислокации, дефекте структуры в момент, когда произошло достаточное накопление дефектов структуры частицы. Наименьшие энергетические затраты при реализации энергетического воздействия будут при пульсационной (импульсной) форме реализации (принцип дискретности) [13]. Многие воздействия реализуются только в пульсационной форме. Практически все физико-химические процессы, которые традиционно считаются стационарными, при более детальном изучении имеют пульсационную составляющую на низком или высоком иерархическом системном уровне. Такие процессы, как диспергирование и эмульгирование, осуществляются в результате единичных актов воздействия на частицы. Процессы растворения, экстракции, кристаллизации и многие другие реализуются за счет дискретного подвода или отвода определенной порции жидкости к поверхности фазового раздела. Чем чаще и быстрее будет происходить контакт новых фазовых поверхностей, тем интенсивнее будет идти процесс [14].

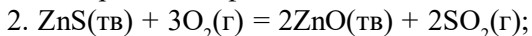
Таким образом, основными принципами, на которых базируется методика интенсификации ХТП при импульсных энергетических воздействиях, являются принципы:

- 1) синергетности;
- 2) концентрационной избирательности;
- 3) дискретности.

Процессы взаимодействия газов или жидкостей с твердыми телами весьма многочисленны и имеют большое промышленное значение, особенно процессы, при которых твердые частицы не изменяют размеров. Важнейшим из этих процессов является обжиг, осуществляемый для направленного изменения физических свойств и химического состава исходных материалов. Температурный режим

обжига состоит из нагрева материалов до определенной температуры, выдержки при ней и охлаждения с заданной скоростью. Обжиг применяется для термической подготовки руд и концентратов к последующему переделу (обогащение, окускование, плавка и т. д.); для получения конечных продуктов (портландцемента, извести, керамических материалов и изделий, эмалей и красок на посуде и т. д.). При обжиге твердых материалов могут протекать процессы возгонки, пиролиза, диссоциации, синтеза новых соединений из исходных. Химические реакции обычно протекают в твердой фазе, между компонентами твердой и газовой фаз и, наконец, в газовой фазе. По химизму протекающих процессов выделяют следующие разновидности обжига:

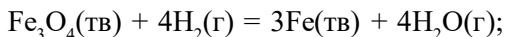
1. Окислительный – для перевода сульфидов металлов в оксидную форму, иногда с получением окускованного материала (производство меди, цинка, никеля, свинца, сурьмы и т. д.). Например, при получении окиси цинка руду измельчают, отделяют от пустой породы посредством флотации и затем обжигают в реакторе:



2. Сульфатизирующий – для окисления сульфидов, содержащихся в руде, до сульфатов (производство цинка и т. д.);

3. Окислительно-восстановительный, который отличается от окислительного введением в шихту угля, что приводит к образованию низших оксидов и облегчает выделение в газообразном состоянии ценных составляющих, а также примесей, высшие оксиды которых слаболегучи;

4. Восстановительный магнетизирующий – для перевода железной руды в магнитную форму. Железо получают обжигом из размолотого и классифицированного магнетита в непрерывно действующих противоточных реакторах с псевдоожиженным слоем продукта в соответствии с реакцией



5. Декарбонизационный – для удаления карбонатов кальция, магния, бария;

6. Кальцинирующий – для удаления кристаллизационной воды и диоксида углерода (производство соды, извести);

7. Хлорирующий – для перевода ценных компонентов руды в легкорастворимые или легколетучие хлориды (производство титана, циркония и др.);

8. Дистилляционный – для отгонки из руды (или концентратов) ее ценных составляющих в виде парообразных продуктов [15].

Библиографические ссылки

1. *Востриков А. А., Дубов Д. Ю., Псаров С. А.* Использование сверхкритической воды для частичного окисления органических веществ // Химия нефти и газа : сб. тр. IV Междунар. конф. Томск : «СТТ», 2000. Т. 2. С. 492–496.

2. *Мелихов И. В., Кутепов А. М.* Наука о кристаллизации на пороге третьего тысячелетия // Теоретические основы химической технологии. 2001. Т. 35, № 5. С. 451–456.

3. *Слинько М. Г.* Некоторые тенденции развития теории химической технологии // Химическая промышленность. 2000. № 2(69). С. 3–8.

4. *Покусаев Б. Г.* Процессы переноса в многофазной среде // Теоретические основы химической технологии. 2007. Т. 41, № 1. С. 35–43.

5. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М. : Мир, 1986.

6. Механизм формирования межфазных напряжений / В. М. Готовцев [и др.] // Современные наукоемкие технологии. 2012. № 11. С. 45–49.

7. *Пригожин И., Конденуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / пер. с англ. Ю. А. Данилова и В. В. Белого. М. : Мир, 2002.

8. *Франк-Каменецкий Д. А.* Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике : учебник-монография. 4-е изд. Долгопрудный : Изд. дом «Ентеллект», 2008.

9. *Кондратьев А.* Три режима движения жидкости – турбулентный, ламинарный и кавитация // Актуальные проблемы современной науки : 2-я Междунар. науч. конф. студентов и молодых ученых. Самара, 2001.

10. *Третьяков Ю. Д., Путляев В. И.* Введение в химию твердофазных материалов : учеб. пособие. М. : Изд-во Моск. гос. ун-та ; Наука, 2006.

11. *Болдырев В. В.* Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. 2006. № 3. С. 203–211.

12. *Промтов М. А.* Машины и аппараты с импульсными энергетическими воздействиями на обрабатываемые вещества : учеб. пособие. М. : Изд-во «Машиностроение-1», 2004.

13. *Римский-Корсаков А. В., Баженов Д. В., Баженова Л. А.* Физические основы образования звука в воздухоудных машинах. М. : Наука, 1988.

14. *Карпачева С. М., Рябчиков Б. Е.* Пульсационная аппаратура в химической технологии. М. : Химия, 1983.

15. *Петьков В. И., Корытцева А. К.* Гетерогенные химико-технологические некаталитические процессы некаталитические процессы в системах жидкость – твердое тело : электрон. учеб.-метод. пособие. Н. Новгород : Нижегород. гос. ун-т, 2010.

Глава 2

ВОСХОДЯЩИЙ ПОТОК С ПЕРЕМЕННЫМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИМ РЕЖИМОМ

Подавляющее большинство технологических процессов химико-металлургического профиля связаны с необходимостью выщелачивания ценных компонентов из вмещающих их твердых материалов, отмывки целевых продуктов от растворимых примесей или фракционирования твердой фазы. Колонные пульсационные аппараты, приоритет создания и освоения которых принадлежит отечественной школе, имеют целый ряд неоспоримых преимуществ перед традиционным аппаратным оформлением технологий на основе реакторов с мешалками: максимальную плотность компоновки производственных площадей, минимальное количество механического оборудования, простоту организации технологий в режиме автоматического и дистанционного управления. Широкое внедрение пульсационных колонных аппаратов в практику организации технологий неорганических веществ отвечает необходимости вывода действующих производств на достойные показатели по энергопотреблению.

Колонные пульсационные аппараты, секционированные насадкой, работают в режиме реактора, близкого к «идеальному» вытеснению. Последнее – основа надежности масштабного перехода от лабораторного моделирования к реализации технических решений в промышленных условиях. В середине 30-х гг. XIX в. Ван-Дейк предложил использовать для процесса экстракции энергию возвратно-поступательного движения насадок в колонне. Такое движение столба жидкости в экстракционной колонне, создаваемое отдельно установленным механизмом – пульсатором – использовали несколько позже в радиохимической промышленности США. Однако вскоре выяснилось, что одного возвратно-поступательного

движения для интенсификации работы реактора недостаточно: в этом случае при увеличении сечения возникает избирательное движение (канальность) дисперсной фазы, увеличивается продольное перемешивание. Это обстоятельство ограничивает эффективное сечение аппарата, а высота ограничена энергетическими затратами на подъем столба жидкости при пульсации и конструктивным усложнением несущего штока – при вибрации.

Таким образом, подвод энергии только в виде колебательного движения по вертикали не дал возможности решить задачу в крупнотоннажных экономичных аппаратах. Этот вопрос был практически решен в 60-х гг. прошлого столетия для всех непирогенных процессов в результате проведения работ отечественных исследователей С. М. Карпачевой, Е. И. Захарова, В. Д. Иванова, В. М. Муратова, Л. С. Рагинского, А. В. Романова, Л. П. Хорхориной, В. А. Чернова и др., создавших на основе пульсационного колебательного импульса ряд устройств и аппаратов, в которых осуществляется как вертикальное возвратно-поступательное движение, так и (совместно с ним) вращательное, центробежное, горизонтальное и другие виды движения.

Из воспоминаний

Сусанны Михайловны Карпачевой

В начале 1966 г. оборонные министерства решили показать свою продукцию на ВДНХ, в павильоне «Космос», куда вход был открыт только по специальным пропускам и спискам, хотя это было нелогично – показывать ограниченному кругу специалистов то, что могло быть использовано во многих отраслях народного хозяйства. Было получено разрешение представить пульс-колонну, смесители-отстойники, реакторы и насосы, хотя они уже успешно работали на предприятиях.

Довольно крупные экспонаты были выполнены из плексигласа, оборудованы воздуходувками и пульсаторами, так что посетители могли видеть колебания, вращения потоков и т. п., т. е. весь ход процесса в аппарате. Посетителей было очень много, наблюдавший все это Е. П. Славский (министр среднего машиностроения) одобрил работу и дал разрешение на расширение информации и передачу аппаратуры в другие отрасли промышленности. Руководство ВДНХ отме-

тило эту работу двадцатью медалями, в том числе пятью золотыми. Мы сразу взялись за пропаганду пульс-аппаратуры. Выступления в других организациях, в том числе на заводах и в проектных институтах (Дом техники в г. Дзержинске, Институт полимеров, Главреактив, НИИбумпром, НИИУИФ, Гидропласт и др.), которые проводили все ведущие сотрудники, дали возможность начать целый ряд новых работ. В конце 1968 г. коллегия ГКНТ под председательством академика В. А. Кириллина приняла постановление № 80 от 12.03.69 г. В нем было отмечено, что **лаборатория 12 ВНИИНМа** разработала новое самостоятельное направление в химическом аппаратуростроении.

Предприятиям химической промышленности и цветной металлургии предлагалось активно внедрять новую аппаратуру, Минсредмашу – соответственно расширить наши работы, обеспечить их кадрами (для чего в течение 1969–1980 гг. выделялись дополнительные лимиты) и ускорить строительство на открытой территории института демонстрационно-испытательного стенда (ДИСа), где можно было бы проверять аппаратуру. Однако министерство, выполняя эти указания, решило, что финансироваться работы должны за счет хоздоговоров. Так мы и сделали. Впоследствии это облегчило нам переход на хозрасчет.

Штат лаборатории Л-12 расширился до 200 человек, и ее преобразовали в отдел. По совету С. М. Тихомирова на Центральной студии документальных фильмов был создан фильм о пульс-аппаратуре и ее перспективах, причем со вступительной речью выступил сам Тихомиров. С 1980 г. пульс-аппараты стали применяться для очистки сточных вод (например, от ртути) в Киеве, Стерлитамаке, предполагалось также использование их в Усолье, Славгороде, Сумгаите. Сбросы очищались от самых разных вредных компонентов, например, от хлорофоса (Волжск – с 1980 г.), ртути, хлора, фтора (Эстонский завод – с 1983 г.), производилось обеззараживание сточных и фекальных вод в Рязани и Новочебоксарах (разработка Е. И. Захарова), обессоливание почти в 100 раз сточных вод от минеральных удобрений (с 1986 г. – разработка Б. Е. Рябчикова). Умелое применение пульсационной аппаратуры на основе теории, разработанной коллективом отдела, дало возможность модернизировать химико-металлургическую промышленность, упростить многие процессы и соответственно снизить себестоимость продукции. Особенно большое значение могла бы иметь пульс-аппаратура для улучшения экологической обстановки в стране. За время работы, начиная с 1956 г., были созданы экономичные пульсационные аппараты, обеспечивающие следую-

щие технологии в химической и гидрометаллургической отраслях: экстракция из растворов в полном цикле (экстракция, реэкстракция, промывка); получение чистых веществ промывкой; экстракция из пульп; сорбция в полном цикле из растворов; сорбция из пульп; растворение твердых веществ; классификация порошков; выщелачивание (частичное растворение); синтез и полимеризация.

Для этой области разработаны колонны малого и большого диаметров, смесители-отстойники для экстракции, многофункциональные колонны, позволяющие проводить процессы экстракции и промывки на нескольких реагентах в одном аппарате, а также емкостные реакторы с пульсационными «мешалками» для растворения твердых веществ, перемешивания жидких систем, в частности в высококоррозионных средах; пульсационная «мешалка» для электролизеров; пульсационная «мешалка» для аппаратов неудобной геометрии, трубчатых холодильников, плоских реакторов, цистернообразных и т. п.; клапанные насосы для жидкостей и пульп, в том числе высококоррозионных; вибрационные аппараты для улавливания примесей из газовых сред; пульсационные и вибрационные фильтры для систем «жидкость» – «твердое» и «жидкость» – «газ»; вибрационные аппараты для смешения твердых порошков; виброреакторы.

По результатам многолетней работы было опубликовано четыре монографии и более двухсот статей в теоретических и прикладных журналах. Сотрудники принимали участие в выставках на ВДНХ. На демонстрационном стенде ВНИИНМа была организована постоянная выставка действующих экспонатов. Наша аппаратура была представлена на четырех зарубежных выставках. Сотрудниками отдела защищено четыре докторских и восемнадцать кандидатских диссертаций. Они, постоянно участвуя в наладке и освоении аппаратуры на производстве, являлись научными руководителями ряда диссертаций работников предприятий. Отдел получил 180 авторских свидетельств, 39 патентов, 65 наград различного уровня (ордена, медали ВДНХ, госпремии, премии Совета министров СССР).

Экономические преимущества пульсационной аппаратуры перед традиционными баковыми аппаратами с мешалками доказаны в подавляющих случаях ее применения. Так, для процесса выщелачивания ценных компонентов при использовании пульсационных колонн, по сравнению с традиционным емкостным оборудованием, капитальные затраты сокращаются в среднем на 45 %, энергозатраты – на 10 %, расходы на текущий ремонт – на 75 %.

Аспекты гидродинамики

В гетерогенных процессах, при взаимодействии двух или трех фаз, одна из них заполняет колонну в виде сплошной фазы, другие находятся в диспергированном виде. На производительность и эффективность колонны влияют такие факторы, как разность плотностей фаз, их физические свойства, размер и характеристическая скорость частиц дисперсной фазы, задержка дисперсной фазы, продольное и радиальное перемешивание.

Характеристическая скорость частиц – это скорость ее подъема или падения в неподвижной жидкости. Она является основным параметром, определяющим производительность и гидродинамику колонных аппаратов. Характеристическая скорость v^0 может быть рассчитана по уравнению баланса подъемной силы и силы сопротивления:

$$v^0 = \sqrt{\frac{4d_{\text{ц}}\Delta p g}{\xi p_c}}, \quad (2.1)$$

где ξ – коэффициент сопротивления, являющийся функцией Re : $\xi = f(Re)$. В колонне частицы движутся группами, что приводит к образованию и взаимодействию возникающих при этом вокруг каждой частицы возмущений. Вследствие этого $v_{\text{пр}}^0$ всегда меньше v^0 , причем это уменьшение находится в прямой зависимости от доли объема, занимаемого дисперсной фазой. Характеристическая скорость определяет максимальную производительность противоточного аппарата. Для одиночной частицы скорость ее движения определяется только значениями v^0 и скорости сплошной фазы v_c :

$$v_{\text{д}} = v^0 - v_c. \quad (2.2)$$

Для того чтобы учесть отличие v^0 от $v_{\text{пр}}^0$, разницу в скоростях движения отдельных частиц и задержку дисперсной фазы вводят коэффициент ϕ , и уравнение принимает вид:

$$v_{\text{д}} = (v_{\text{пр}}^0 - v_c)\phi, \quad (2.3)$$

где ϕ – коэффициент, учитывающий стесненность движения частиц, а также уменьшение проходного сечения в результате применения насадки и наличия дисперсной фазы.

В случае приближения ϑ_c к ϑ^0 характер движения дисперсной фазы в колонне нарушается, происходит «обращение» фаз, часть дисперсной фазы уносится с движущейся сплошной фазой. Этот процесс начинается тем раньше, чем больше разброс размеров частиц, их плотностей и развития полной удельной поверхности. Таким образом, в противоточном режиме работы колонных аппаратов могут быть реализованы два технологических процесса: выщелачивания (отмывки) растворимых компонентов из порового пространства дисперсной твердой фазы, и отмывки твердой фазы, совмещенной с фракционированием по комплексному параметру частиц дисперсной твердой фазы – соотношения крупности, плотности и полной удельной поверхности [1].

Реактор идеального вытеснения характеризуется тем, что обе фазы (твердая и жидкая) равномерно распределены по его сечению и движутся в поршневом режиме. В реальных аппаратах всегда имеются поперечная неравномерность распределения потоков, пристеночные эффекты, каналаобразование, застойные зоны и другие явления, приводящие к тому, что время пребывания отдельных частиц потока различно. В результате этого высота колонны, характеризующая ее эффективность, включает не только часть, зависящую от массопередачи h_m , но и возрастает на добавочную величину ($h_{доб}$), учитывающую отклонение структуры потоков от идеальной:

$$H = h_m + h_{доб} \text{ или } ВЭТС = ВЭТС_m + ВЭТС_{доб}.$$

Масштаб этих явлений характеризует степень отклонения гидродинамического режима реального аппарата от идеального. Для описания структуры потоков в аппаратах используют две основные модели: диффузионную и ячеечную [2]. При представлении диффузионной модели принимают, что перемешивание фаз описывается теми же уравнениями, что и диффузия вдоль потока. Основными параметрами модели являются коэффициенты продольного E и радиального D_r перемешивания. Неидеальность структуры потоков может быть приблизительно описана и через эффективный коэффициент диффузии [3]:

$$E_{эф} = E + D_{п} = E + f_0 D_k^2 \Delta \vartheta^2 / D_r, \quad (2.4)$$

где $D_{\text{п}}$ – добавка к коэффициенту диффузии, описывающая поперечную неравномерность, f_0 – коэффициент, характеризующий поперечную неравномерность. Из уравнения следует, что влияние поперечной неравномерности тем меньше, чем сильнее радиальное перемешивание, поэтому инженерной задачей является увеличение D_r . В ячеечной модели реактор представляется состоящим из множества реакторов идеального смешения, через которые последовательно проходят обе фазы. Считается, что перемешивание между соседними реакторами отсутствует. В этом случае основным параметром, характеризующим неидеальность аппарата, является число ячеек идеального перемешивания $N_{\text{я}}$.

Связь между рассмотренными моделями можно установить лишь приблизительно:

$$N_{\text{я}} - 1 = Pe/2, \quad (2.5)$$

где Pe – критерий Пекле,

$$Pe = \vartheta_c H_{\text{к}} / E. \quad (2.6)$$

При отсутствии распределителей потоков (насадки) частицы падают в колонне в виде расширяющейся книзу струи. Применение насадки приводит к некоторому улучшению распределения даже без пульсации, особенно при увеличении скорости потока.

Зависимость E_c от эффективной скорости сплошной фазы при отсутствии пульсаций носит линейный характер, причем с увеличением диаметра колонны и расстояния между тарелками величины E_c возрастают. Наложение пульсации резко улучшает картину распределения частиц по сечению. Регулированием интенсивности пульсации можно добиться равномерного распределения частиц по высоте колонны даже без протока раствора.

Исходя из структуры потоков в пульсационных колоннах, которая может быть описана как диффузионной моделью, так и ячеечной с обратными потоками между ячейками. При допущении, что число ячеек идеального смешения и критерий Pe больше 10, можно получить следующее выражение для коэффициента продольного перемешивания в сплошной фазе [4]:

$$E_c = 0,5\vartheta_c h_m + \beta \vartheta_c h_m, \quad (2.7)$$

где $\beta = V_{об}/V_{ос}$ – коэффициент рециркуляции, равный отношению объемных скоростей обратного и основного потоков.

Обратный поток пропорционален интенсивности пульсаций ($I = 2af$), а основной поток пропорционален линейной скорости восходящего потока ϑ_c .

Уравнение для коэффициента продольного перемешивания можно привести к виду

$$E = H/N_\pi (0,5\vartheta_c + 1). \quad (2.8)$$

В общем виде эффективность любого аппарата, в том числе колонны, определяется количеством вещества m , переданного в единицу времени из одной фазы в другую в единице объема аппарата:

$$m = (x_n - x_k)Q. \quad (2.9)$$

Это количество передается через поверхность массообмена S при движущей силе Δx_{cp} и с помощью коэффициента массопередачи K может быть представлено как

$$m = KS\Delta x_{cp}\tau. \quad (2.10)$$

Очевидно, для получения максимального значения m необходимо создать такие условия, чтобы все элементы правой части уравнения (2.10) имели максимально достижимые значения.

Коэффициент массопередачи K и поверхность S можно варьировать, создав в аппарате упорядоченный гидродинамический режим при высокой турбулентности потоков. На среднюю разность концентраций, являющуюся в основном функцией выбранного направления потоков (прямотока или противотока), в значительной степени влияют нарушения гидродинамического режима: застойные зоны, продольное перемешивание и т. п. Согласно большинству существующих теорий массопередачи в структуре коэффициента массопередачи K определяющими являются диффузионные факторы. Это относится к теории проникания и обновления поверхности Хигби, где $K \sim D^{0.5}$; теории Кишиневского, где $K \sim (D + D_\tau)^{0.5}$; теории Кафарова, по которой $K \sim D^\beta$ (где β зависит от режима турбу-

лентности), и др. [5]. Влияние турбулентности до сих пор не нашло согласованного выражения. Поэтому при определении K по любой из предлагаемых формул нет уверенности в надежности расчетного значения.

Поверхность массообмена S зависит от размера частиц и их количества в колонне. При определенном количестве частиц проявляется стесненность движения, и частицы начинают закрывать друг друга (экранировать). Этот фактор становится особенно заметным при приближении к режиму обращения фаз – основному режиму, реализуемому при фракционировании порошков.

Для проведения в аппарате химической реакции необходимо знать кинетическую характеристику взаимодействия реагентов: время, обеспечивающее ее завершение, т. е. установление равновесия, или требуемую длительность этого взаимодействия τ . Общее количество вещества, передаваемое за указанное время, составляет:

$$m = KS\Delta x_{\text{ср}} \tau. \quad (2.11)$$

Обычно τ определяют в лабораторных условиях в аппаратах малого объема с мешалкой при большой скорости вращения, что обеспечивает максимально возможные значения коэффициента массопередачи и межфазной поверхности. Движущая сила в этом случае $\Delta x_{\text{ср}}$ соответствует реактору идеального смешения: она максимальна в начале процесса и снижается до нуля в конце его.

Рассчитав для многоступенчатых процессов по кривой равновесия (изотерме) число теоретических ступеней контакта (метод Мак-Кеба – Тиле) и определив общее количество передаваемого вещества (m), можно рассчитать необходимое время контакта фаз в аппарате или время на теоретической ступени. Зная это время, легко найти высоту колонны или ВЭТС через скорость движения фаз. Поскольку в большинстве случаев в аппарате меньшее время пребывает дисперсная фаза, то расчет проводится по ней:

$$H_k = \sum \tau W_d = \sum \tau / \tau_d. \quad (2.12)$$

Высоту реакционной части колонны можно рассчитать также по формуле:

$$H_k = \text{ВЭТС}_m N_T. \quad (2.13)$$

При проведении процесса в промышленном аппарате значения $KSDx_{\text{ср}}$ уменьшаются вследствие гидравлических помех, поэтому необходимая длительность контакта должна быть больше, чем в лабораторном аппарате. Коэффициент масштабного перехода K_m возрастает тем более резко, чем больше различие в сечении аппаратов.

Расчет эффективности промышленного аппарата с учетом неидеальности гидродинамики можно выполнить несколькими методами: математическим и гидродинамическим моделированием; на основании теории подобия; по экспериментальным значениям масштабного перехода, полученным для аналогичных процессов [5].

Метод математического моделирования для массообменных аппаратов затруднителен вследствие необходимости предварительного определения общего коэффициента массопередачи и коэффициентов продольного и радиального перемешивания в фазах.

При гидродинамическом моделировании, нашедшем наибольшее применение, определяют гидродинамическую обстановку в промышленном аппарате и отклонение структуры потоков от идеальной. Необходимый объем аппарата (или высоту при заданном сечении) выражают по аналогии с уравнением (2.4) следующим образом:

$$V = V_m + V_{\text{доб}}.$$

По мере увеличения сечения аппарата V_m играет все меньшую роль в структуре эффективности, а влияние добавочного параметра возрастает. Полученные в гидравлических испытаниях данные (коэффициенты продольного и радиального перемешивания, распределение времени пребывания частиц и т. п.) позволяют, используя соответствующий математический аппарат [6, 7], рассчитать $h_{\text{доб}}$ или $ВЭТС_{\text{доб}}$ и, соответственно, высоту колонны.

Недостатком данного метода является необходимость гидравлических испытаний аппарата натуральных или близких к ним размеров. Метод моделирования требует высоких затрат.

Теория подобия успешно применяется при переходе от лабораторных к промышленным аппаратам, в которых протекают процессы одного класса, но для химических реакторов, где одновременно

протекают тепловые, массообменные, гидродинамические и химические процессы возникают проблемы.

Методика расчета вероятных гидравлических помех в крупных аппаратах не разработана, поэтому для их определения используют метод гидравлического моделирования. В этом случае определяют отклонение структуры потоков от идеального распределения, т. е. измеряют поперечную неравномерность и продольное перемешивание фаз, размер частиц дисперсной фазы и производительность аппарата. Принципиальный недостаток этого метода заключается в том, что он не позволяет прогнозировать (или экстраполировать по лабораторным данным) эффективность промышленного аппарата.

Следовательно, в настоящее время нет способа, обеспечивающего надежный переход от данных, полученных при испытании пилотного реактора, к данным, характеризующим промышленный аппарат. Решение этой сложной проблемы может быть найдено углублением теоретических работ по моделированию реакторов, гидродинамика которых зависит от чрезмерного количества факторов. Более близкий выход возможен в области конструктивных разработок, задачей которых является создание реакторов с идеализированной гидродинамикой, связанной с минимальным числом параметров. Одной из таких разработок являются пульсационные колонные аппараты с распределительными насадками.

Колебательное движение сплошной фазы в колонном аппарате, где линейная скорость сравнительно невелика (до 50 м/час), представляет собой способ увеличения турбулизации потоков. Преимущество пульсации состоит в том, что она может подаваться равномерно по всему сечению аппарата. Вместе с тем колебательное движение способствует возникновению продольного перемешивания, так как частицы перемещаются не только в направлении движения потока, но и против него. Если в сечении колонны нет перегородок, а скорость потока меньше или близка к скорости колебания, то в колонне происходит «промешивание» и поршневой режим грозит перейти в режим полного смешения. Перегородки или насадка – обязательный элемент пульсационных колонных реакторов.

Наиболее распространены ситчатые тарелки и насыпные насадки. Пульсация улучшает гидродинамику колонн (ВЭТС уменьшается в 3–8 раз, по сравнению с работой без пульсации), однако величина масштабного перехода остается значительной и для колонн с ситчатыми тарелками

$$K_m = \exp[1,64(D_n - D_d)]. \quad (2.14)$$

Такая насадка малоприспособлена для «идеального» аппарата.

Заслугой отечественной школы разработчиков под руководством С. М. Карпачевой является в том числе создание насадочного пакета. Применение насадок типа КРИМЗ создает спиралеобразное движение фаз. Продольное перемешивание при этом сводится к минимуму. Нельзя считать, что гидродинамика пульсационной колонны с насадкой КРИМЗ является идеальной, однако K_m этой конструкции составляет 1 при увеличении сечения в 10 раз и 1,5–2 при его увеличении в 100 раз (рис. 2.1).

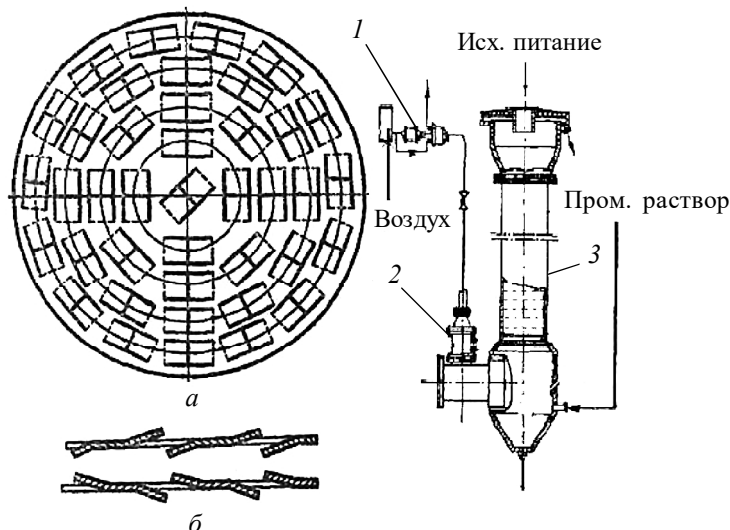


Рис. 2.1. Пульсационная колонна с пакетом насадок КРИМЗ:

- a* – перфорация плоскости единичной насадки; *б* – профиль пакетной насадки;
 1 – пульсатор воздушный с золотниковым распределительным механизмом;
 2 – пульсационная камера; 3 – корпус колонны

Расчет эффективности промышленных колонн по коэффициентам масштабного перехода масштабного перехода K_m основан на сравнении эффективности промышленного аппарата с эффективностью пилотной установки:

$$K_m = \text{ВЭТС}_{\text{пром}} / \text{ВЭТС}_{\text{пил}} = h_{\text{пром}} / h_{\text{пил}}. \quad (2.15)$$

Можно проводить расчет путем сравнения характеристик гидродинамики этих колонн с учетом $h_{\text{доб}}$:

$$K_m = (h_m + h_{\text{доб. пром}}) / (h_m + h_{\text{доб. пил}}). \quad (2.16)$$

Если h_m мало по сравнению с $h_{\text{доб}}$, то в результате дальнейшего ухудшения гидродинамической обстановки в крупной колонне коэффициент K_m может быть значительным; если же h_m преобладает в структуре эффективности, то K_m соответственно уменьшается. Значение добавочной высоты зависит от структуры потока, на которую, в свою очередь, влияют физико-химические свойства системы. Данные о коэффициенте масштабного перехода, полученные для одной системы, могут быть достоверно использованы для однотипных по физико-химическим свойствам систем. Упорядоченная гидродинамика пульсационных колонн позволяет широко использовать расчет эффективности по K_m . В пульсационных колоннах распределение по сечению достаточно равномерно, значения его определяются в основном продольным перемешиванием сплошной фазы E_c . Коэффициент E_d , как показал опыт, практически не оказывает влияния, так как мало меняется с изменением диаметра колонны [8].

Таким образом, имея результаты испытаний, проведенных на крупномасштабных колоннах, и установив значения K_m , для других аналогичных процессов можно ограничиться испытанием пилотных установок и находить значения ВЭТС(ВЭП) промышленных колонн. Найденное экспериментально в пилотных и промышленных пульсационных колоннах, сечение которых различалось более чем в 100 раз, значение E_c для однофазного и двухфазных потоков изменялось в 8–10 раз, что значительно меньше, чем в колоннах любого другого типа. Если ВЭТС на пилотной установке составляет 0,3–0,35 м, то при быстрой реакции K_m близко к 1 для гид-

родинамических режимов, характеризуемых значением $Re \geq 50$, а при $Re \leq 10$ коэффициент $K_m \geq 3$. При оптимальных условиях процесса для пульсационных колонн диаметром 1–1,6 м вполне достигнимо значение $Re = 20–50$, для таких условий $K_m \leq 2$. Для медленных реакций при ВЭТС ≈ 1 м коэффициент K_m менее двух уже при $Re = 5$, а при $Re = 20$ $K_m \approx 1$.

Разработка распределительной насадки КРИМЗ (см. рис. 2.1) имело решающее значение для пульсационной техники [9]. Она обладает уникальными характеристиками при распределении реагентов по сечению аппарата, большим проходным сечением и таким размером отверстий, что появилась возможность использования ее для проведения процессов с участием твердой фазы, что затруднительно или невозможно на насадках других типов.

Элемент тарельчатой насадки КРИМЗ представляет собой диск с множеством прямоугольных отверстий, короткие стороны которых снабжены отогнутыми вверх и вниз направляющими лопатками. Тарелки КРИМЗ провального типа, их проходное сечение достигает 50 % и ограничено требованиями прочности и жесткости диска. Рекомендации по выбору насадки на основе опыта их применения представлены в таблице [9].

Пульсаторы. В настоящее время создано большое число конструкций пульсаторов. Пульсаторы с золотниковыми распределительными механизмами получили наибольшее распространение в промышленности. Три типоразмера пульсаторов [10] могут обеспечить работу практически любых пульсационных аппаратов, работающих под давлением. С помощью пневмопульсаторов можно создавать колебания самой различной формы. Для этого в распределительном диске делают отверстия соответствующей формы и размеров.

Области применения пульсационных колонн в первую очередь были связаны с процессами жидкостной экстракции. Органическая фаза при этом подается, как правило, снизу колонны – водная фаза в режиме противотока направляется нисходящим потоком в рабочее сечение колонны через приемный стакан верхней отстойной зоны. Амплитуда пульсации и ее частота подбираются

Рекомендации по выбору насадочных комплектов КРИМЗ

Диаметр колонны, м	Размер отверстий b×l, мм	Угол наклона лопаток, град	Проходное сечение, %	Расстояние между тарелками, мм
0,05	3,5 × 7	20–30	20–20	30
0,1	7 × 15	30	35	30–35
0,2	10 × 20	10–45	10–43	50–100
0,4	10 × 20	30	43	50–100
0,6	20 × 40	20	28	50–100
0,9	40 × 80	20	24	100–200
1,5	40 × 80	30	45–50	200–300
2,4	100 × 200	30	40–50	200–400
3,4	150 × 300	30	50–60	400–600

в зависимости от соотношения линейной скорости восходящего потока и удельной нагрузки по водной фазе. Насадочный пакет в колонне призван обеспечить многократную смену режимов турбулентного взаимного перемешивания фаз в сечении насадки и ламинарного разделения фаз в межтарелочном промежутке по всей высоте рабочего сечения колонны.

Успешный опыт реализации процессов сорбции из пульп является убедительным доказательством универсальности колонных пульсационных аппаратов. В этом варианте исходная водная суспензия используется для организации восходящего потока. Ионообменная синтетическая смола подается сверху. Для вывода насыщенной смолы из нижней разгрузочной зоны колонны может быть использован эрлифт. Подбор линейной скорости восходящего потока зависит от плотности твердой фазы в суспензии, тонины помола и типа ионообменной смолы. Для достижения высоких удельных нагрузок в рабочем сечении колонны в процессах выщелачивания

и отмывки твердой фазы от растворимых компонентов чаще всего необходимо использовать прием флокуляции. В настоящее время выпуск флокулянтов на основе модифицированных полиакрилами-дов имеет достаточно широкий ассортимент. Подбор типа и дози-ровки – вопрос упорства и опыта разработчика технологии.

Более обстоятельно представляется целесообразным рассмот-реть наименее изученный вопрос, связанный с одновременным фрак-ционированием твердой фазы по комплексному ее параметру со-отношения плотности, крупности и полной удельной поверхности (ρ , d , s) частиц дисперсной твердой фазы. В современных услови-ях важность этого вопроса, в первую очередь, обусловлена задачами в области переработки техногенных отходов [11]. Второй, не ме-нее важный повод состоит в том, что успешное освоение этого приема открывает по существу целое направление в вопросах кар-динального повышения эффективности очистки веществ в про-цессах кристаллизации из раствора [12]. Для демонстрации возмож-ностей пульсационных колонн представлена технологическая схе-ма переработки энергетических зол уноса ТЭЦ (рис. 2.2) и снимки продуктов фракционирования при 50-кратном увеличении, полу-ченные по этой технологии на пилотной установке (рис. 2.3–2.6). Изменяя линейную скорость восходящего потока и интенсивность пульсации, колонна легко перенастраивается для изменения соотно-шений разделяемых продуктов. Эффективность классификации дис-персных сред в восходящем потоке с переменным гидродинами-ческим режимом находит убедительное подтверждение в зару-бежной практике.

На рис 2.7–2.9 представлены макет реализуемой в настоящее время технологии обогащения кобальт-никелевых латеритных руд в Новой Каледонии, общие виды карьера и территории предприятия.

Характерной особенностью никелевых латеритных руд являет-ся то, что минералы с повышенным содержанием никеля и кобаль-та более склонны к переизмельчению, чем вмещающая их силикат-ная основа. Поэтому обогащение мелких классов никелем требует исходить от обратного: отбора тонких классов после избирательной дезинтеграции [13]. Подтверждение реальности отечественных

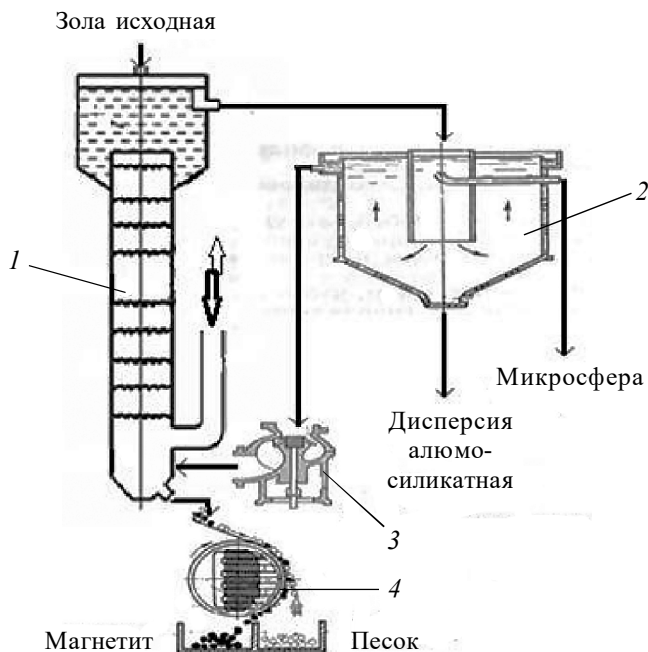


Рис. 2.2. Пилотная установка для фракционирования зол:

1 – колонна пульсационная с насадкой КРИМЗ; 2 – отстойник конический;
3 – насос циркуляционный; 4 – магнитный сепаратор

исследований обнаружено в сообщении Bateman Solvent Extraction. Отдел Solvent Extracnion компании BATEMAN ADVANCED ECHNOLOGIES выиграл конкурс на контракт стоимостью 26 млн долл. США, объявленный компанией Inco Goro Australia Management Pty на проектирование и поставку пульсационных колонн, запатентованных компанией BATEMAN, для сепарации никеля и кобальта на объекте Goro Nickel в Новой Каледонии. Этот контракт явился следствием успешной реализации ТЭО, выполненного на основе обширных пилотных испытаний.

Проект включает проектирование и поставку двух установок экстракции никеля и кобальта, в том числе 19 пульсационных колонн компании Bateman Litwin и 2 смесителя-отстойника – и то, и другое является запатентованной технологией.

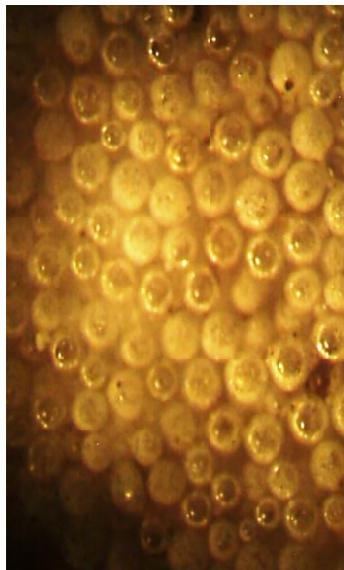


Рис. 2. 3. Полые микросферы

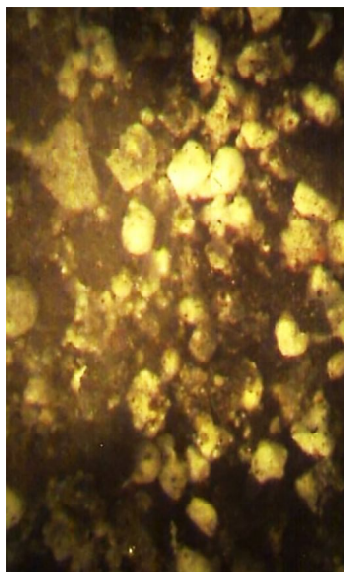


Рис. 2. 4. Дисперсная фаза пульсационной колонны, выделенная в отстойнике

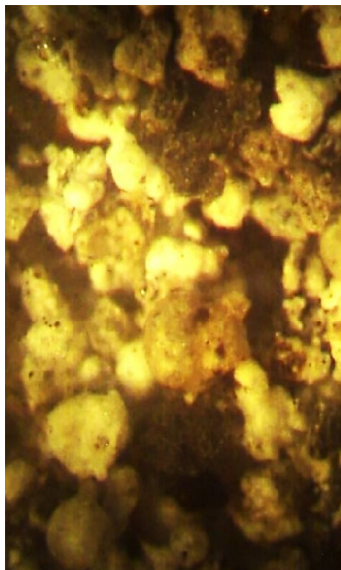


Рис. 2.5 Немагнитная фаза нижней разгрузки пульсационной колонны

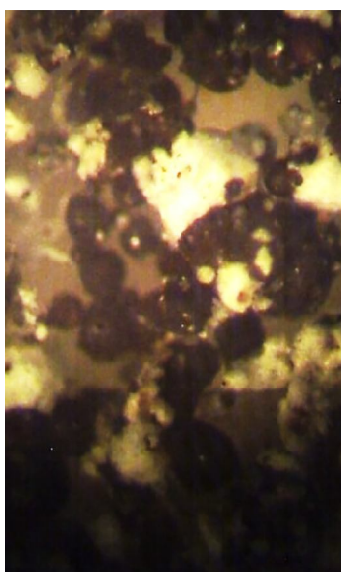


Рис. 2.6. Магнитная фаза нижней разгрузки пульсационной колонны

Потенциальные возможности применения восходящего потока с переменным гидродинамическим режимом далеко не исчерпаны процессами выщелачивания, обогащения, жидкостной экстракции и сорбции из пульпы. По существу открываются новые направления в решении проблем производства особо чистых веществ в области фракционной кристаллизации. Так процесс производства моногидрата лития, пригодного по своим качественным характеристикам для перевода в хлорид с последующим электролизом расплава и получением металла высокой чистоты реализован в свое время на Красноярском химико-металлургическом заводе (Минсредмаш). Использован вариант противоточной перекристаллизации моногидрата лития в пульсационной колонне. Высокая эффективность очистки от натрия достигнута в единичном аппарате с высоким выходом товарного продукта [14]. Еще один характерный вариант удачной реализации процесса переработки конечных растворов медьэлектролитных производств с высоким содержанием сульфата никеля на фоне высокой концентрации свободной серной кислоты представлен в [15]. Известный прием синтеза двойной соли, растворимость которой обеспечивает кристаллизацию с высоким извлечением никеля из раствора, неизбежно сопровождается совместным осаждением гидратных соединений железа, мышьяка и других веществ, сопутствующих никелю в растворе. Фракционирование в восходящем потоке маточного раствора, реализованное в колонном варианте, с легкостью разрешает проблему загрязнения двойной соли. Далее следует перевод в гидроксид никеля твердофазной конверсией кристаллов двойной соли в щелочном растворе, противоток которого легко организуется также в колонном пульсационном аппарате. Существенным при этом является то, что получаемый гидроксид никеля, в зависимости от скоростей восходящего потока и концентрации щелочи, может быть получен и кристаллическим и аморфным сферическим с высокой полной удельной поверхностью [16]. Последнее наиболее значимо для производства электродных масс химических источников тока. Образцы гидроксидов никеля (II) представлены на рис. 2.10.



Рис. 2.7. Общий вид карьера

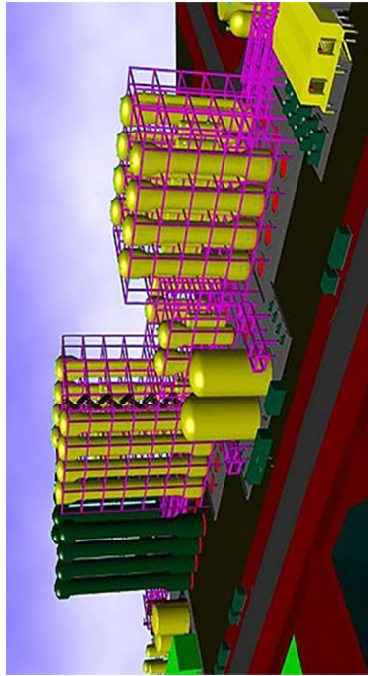


Рис. 2.8. Макет технологического комплекса обогащения
для Новой Каледонии



Рис. 2.9. Общий вид завода
в Новой Каледонии

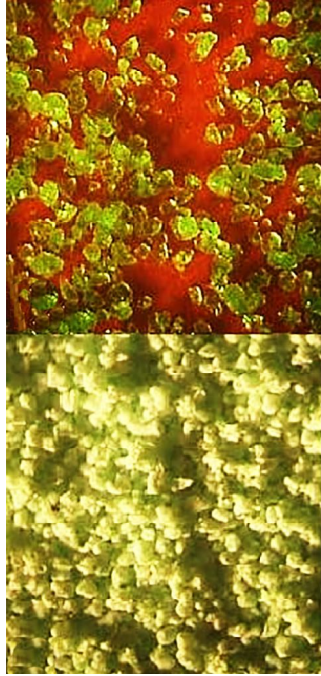


Рис. 2.10. Образцы гидроксида никеля (II):
a – сферический; *б* – кристаллический

Для полноты представлений о возможностях восходящего потока с переменным гидродинамическим режимом следует представить проблеме решения переработки маточных растворов производства пентаэритрита-четырёхатомного спирта, производство которого для лакокрасочной промышленности реализовано во всех развитых странах. Состав этого маточного раствора представлен в следующих диапазонах концентраций:

пентаэритрит – 20 ... 30 %;
дипентаэритрит – 2 ... 4 %;
формиат натрия – 30 ... 40 %;
полисахара – 1,5 ... 2 %;
вода – остальное.

Особенность этого состава состоит в том, что при его кристаллизации из горячего насыщенного раствора степень пересыщения достигает гигантской величины, эквивалентной переохлаждению на 25–27° при температуре насыщения на уровне 85 °С и атмосферном давлении. По существу, массовая кристаллизация реализуется «лавинообразно», с высокой степенью захвата маточного раствора, и говорить о достижении значимых коэффициентов очистки по целевому компоненту – пентаэритриту – не представляется возможным. Тем не менее анализ доступных источников информации подтверждает, что исследования возможностей фракционирования при кристаллизации раствора в различных вариантах не прекращаются на протяжении почти полувека [17]. На рис. 2.11 представлена схема пилотной лабораторной установки, которая была использована в качестве головной стадии для переработки суспензии маточного раствора после охлаждения производства пентаэритрита ОАО «Метафракс». Процесс реализован в режиме избирательного растворения с одновременной перекристаллизацией в восходящем потоке маточного раствора с переменным гидродинамическим режимом. Суспензия охлажденного маточного раствора подвергалась дезагрегации в лабораторной мельнице-ступке. Дезагрегированная суспензия подавалась в пульсационную колонну ниже уровня первых двух насадочных завихряющих тарелок (имита-

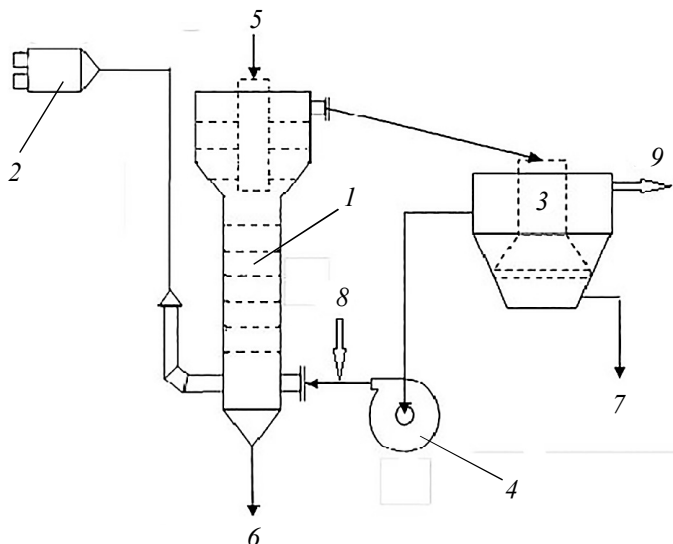


Рис. 2.11. Схема реализации процесса фракционирования суспензии маточного раствора производства пентаэритрита:

1 – колонна пульсационная; 2 – пульсатор с ЗРМ; 3 – отстойник конический; 4 – насос циркуляционный; 5 – подача исходной суспензии; 6 – отвод суспензии пентаэритрита; 7 – отвод суспензии дипентаэритрита; 8 – ввод воды; 9 – отвод дебалансного раствора формиата натрия

ция насадки КРИМЗ) для исключения частичного прямого выноса исходной суспензии в отстойник. Восходящий поток организован в замкнутом цикле пульсколонна – отстойник через перистальтический насос с регулируемым числом оборотов для выбора оптимальной линейной скорости восходящего потока. Для наложения пульсационной нагрузки использован ручной пульсатор. Изначально восходящий поток создавался водой. По мере насыщения циркулирующего потока формиатом натрия часть его выводилась из цикла и компенсировалась вводом свежей воды. Результаты фракционирования представлены в виде дифрактограммы (рис. 2.12).

Дифрактограммы продуктов, полученных с использованием пилотной лабораторной установки, представлены на рис. 2.12.

При реализации оптимальных режимов выделены три продукта: пентаэритрит, дипентаэритрит и раствор формиата натрия. По-

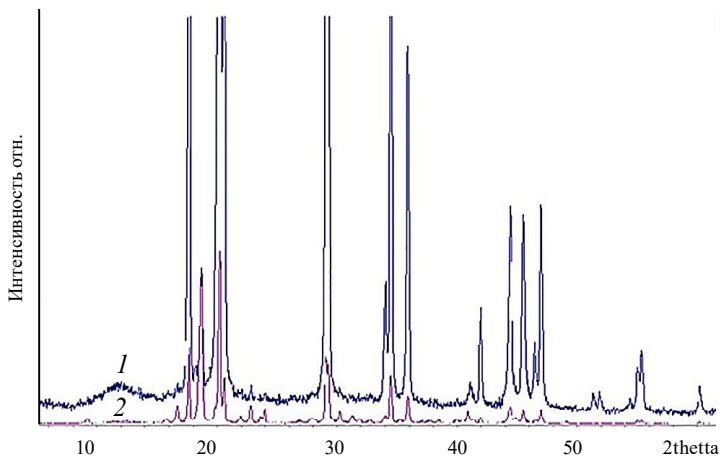


Рис. 2.12. Дифрактограммы продуктов фракционирования:
1 – пентаэнтрит; 2 – дипентаэнтрит

следний был использован для получения кристаллической соли в режиме микроволновой обработки при давлении менее атмосферного. Подробности будут приведены в 4-й главе.

Библиографические ссылки

1. Анишиц А. Г., Низов В. А. и др. Выделение магнитных микросфер постоянного состава из энергетических зол и изучение их физико-химических свойств // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. № 7.
2. Карпачева С. М., Захаров Е. И. Основы теории и расчета пульсационных колонных реакторов. М. : «Атомиздат», 1980.
3. Розен А. М. Масштабный переход в химической технологии. М. : «Химия», 1980. С. 23–66.
4. Продольное перемешивание и его влияние на массообмен в пульсационных ситчатых экстракторах / С. З. Каган, Б. А. Вейсбейн, В. Г. Труханов, Л. А. Музыченко // Хим. промышленность. 1974. № 4. С. 54–57.
5. Карпачева С. М., Рябчиков Б. Е. Пульсационная аппаратура в химической технологии. М. : «Химия», 1983.
6. Розен А. М. Масштабный переход в химической технологии. М. : «Химия», 1980. С. 23–66.
7. Кафаров В. В. Основы массопередачи. М. : «Высш. шк.», 1972.

8. Исследования процесса классификации пульпы с одновременной отмывкой растворимых веществ от песков во взвешенном слое / В. А. Толкачев, И. А. Якубович, А. А. Буланов, Н. Н. Хавский, А. А. Аксенов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1984. № 4. С. 16–21.

9. А. С. СССР № 175489. Насадка для пульсационных экстаркционных колонн. Карпачева С. М., Захарова Е. И., Рагинский Л. С., Муратов В. М., Романов А. В. Заяв. 06.12.1961. Опубл. 09.10.65. Бюл. № 20. С. 125.

10. Пульсационная аппаратура. Сер. ХМ-1 / С. М. Карпачева, Е. И. Захаров, Л. С. Рагинский, В. М. Муратов. М. : «ЦИНТИхимнефтемаш», 1971.

11. Низов В. А., Аксенов В. И. Переработка техногенного неорганического сырья: прикладные аспекты. Екатеринбург : УрФУ, 2014.

12. Низов В. А., Бакиров А. Р., Катышев С. Ф. Фракционирование примесей в процессе кристаллизации сульфата никеля аммонийного шестиводного // Цвет. металлы. 2012. № 11.

13. Патент РФ № 2458742. Способ обогащения окисленных никелевых руд / Низов В. А., Бакиров А. Р., Мащенко В. Н. Заяв. 2011. Опубл. 20.08.2012.

14. А. С. СССР № 214555. Способ очистки моногидрата гидроокиси лития / Низов В. А., Аксенов А. В., Ворогушин Г. А., Мончинский С. В., Остроушко Ю. И., Проскураков Л. Д. 1984.

15. Патент РФ № 2449033. Способ переработки медно-никелевого сернокислого раствора / Низов В. А., Бакиров А. Р., Катышев С. Ф. Заяв. 2012. Опубл. 27.04.2012.

16. Низов В. А., Бакиров А. Р., Катышев С. Ф. Конверсия сульфатов никеля в гидроксид (II) // Цвет. металлы. 2012. № 5.

17. Вестн. ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. 2017. № 1 / В. З. Пойлов, Н. П. Углев, К. Г. Кузьминых, И. Г. Колпашиков, Е. Е. Кожухов. Пермь : Перм. нац. исслед. политехн. ун-т ; Харитонов О. Г., Миков А. И. Исследование возможности переработки отходов производства пентаэритрита с целью выделения ценных компонентов. Пермь, 2007.

Глава 3

МЕХАНОХИМИЯ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

Механическая активация – это процесс поглощения веществом части подводимой механической энергии, которая, накапливаясь в веществе, меняет его свойства и стимулирует физико-химические процессы. Наиболее эффективна механическая активация за счет свободного удара (в том числе гидравлического) и напряжений трения. Механические воздействия делятся на три класса:

- линейные перегрузки;
- вибрационные воздействия;
- ударные воздействия.

Линейными перегрузками называют кинематические воздействия, возникающие при ускоренном движении источника колебаний, например, в транспортных машинах при изменении скорости и ускорения.

Вибрационные воздействия являются колебательными процессами, делятся на стационарные, нестационарные и случайные. Простейшим видом стационарного вибрационного воздействия является гармоническое воздействие. Высокочастотные вибрационные воздействия могут передаваться объекту не только через элементы механических соединений его с источником, но и через окружающую среду (воздух, воду). Такие воздействия называются акустическими. Случайные вибрационные возбуждения не являются полностью предсказуемыми, как гармоническое или полигармоническое воздействия. Стохастический сигнал не может быть представлен графически наперед заданным, так как он обусловлен процессом, содержащим элемент случайности.

Ударными называют кратковременные механические воздействия, в которых максимальные значения сил являются весьма большими. Функцию, выражающую зависимость силы, момента силы

или ускорения при ударе от времени, называют формой удара. Основными характеристиками формы являются длительность удара и его амплитуда. Механическое воздействие вызывают следующие физико-химические эффекты:

1) *турбулентность* – интенсивное перемешивание жидкости, пульсации скорости и давления в жидкости при ее течении;

2) *гидроудар* – результат резкого изменения давления в жидкости, вызванный изменением скорости ее течения;

3) *эффект Кармана* (вихреобразование) – периодический срыв вихрей при обтекании тела потоком жидкости;

4) *трибозффект* – преобразование механической энергии в тепловую при относительном движении тел и фаз;

5) *эффект Рейнольдса* – увеличение тепломассоотдачи за счет увеличения скорости потока;

6) *автоколебания* – возникновение колебаний в системе за счет преобразования энергии постоянного движения в колебательную [1, 2].

Первая попытка систематизировать результаты влияния механических воздействий на различные неорганические соединения предпринята в работе [3], ставшей своеобразной отправной точкой интенсивного развития подобных исследований. Обобщающим этапом этого исторического периода стало предложение Оствальда [4] рассматривать механохимию как самостоятельный раздел физической химии. В дальнейшем появление и развитие высокоэффективной измельчительной техники существенно стимулировали его наполнение.

В настоящее время механохимию рассматривают как науку об ускорении и инициировании химических реакций в гетерогенных системах под воздействием упругой энергии [5–9]. Механохимия своими средствами способна решать следующие основные задачи:

– изменять реакционную способность твердых тел, ускорять гетерогенные реакции, синтезировать вещества и др.;

– достигать качественных и количественных изменений в характере химической связи и химическом составе твердых тел. В этом случае имеет место разложение таких соединений, как карбонаты,

нитраты, аммонийные соли и др. Особенно существенные изменения происходят под влиянием механоактивации в сложных оксидах, двойных солях и других веществах, что открывает возможности для разработки нетермических методов переработки минерального сырья;

– стимулировать гетерогенные реакции, что даст возможность проводить многие синтезы путем твердофазного взаимодействия.

Долгое время считалось, что все изменения в твердой фазе, происходящие под воздействием механической энергии, имеют в своей основе физическую природу. Вместе с тем по мере углубления в изучение этих процессов оказалось, что механическая обработка твердых веществ тесно связана с химическими процессами. Так называемая тепловая теория исходила из возникновения в местах контакта между частицами твердых веществ или внутри этих частиц зон локальных разогревов, где температура может повышаться вплоть до температуры плавления одного из веществ [10–12].

Исходя из этой теории, следовало бы ожидать, что для однотипных неорганических солей при одинаковых продуктах разложения ряды термической и механической стабильности должны совпадать. Однако, как оказалось, не всегда легче разлагаются те соли, которые наименее термически стабильны, а при механохимическом и термическом разложении одних и тех же веществ получаются разные продукты [13]. При более углубленных исследованиях выяснилось, что в ускорении химических реакций, кроме локального выделения тепла, большую роль играет одновременное возникновение в местах контакта между частицами высоких давлений и сдвиговых напряжений. Это одна из причин специфики механохимических процессов, особенно тогда, когда в системе возможно протекание нескольких параллельных или последовательных реакций.

Другое наиболее вероятное место протекания химических процессов – вершина движущейся трещины при разрушении твердых материалов [14]. В этом случае в участке носка трещины концентрируются значительные сдвиговые напряжения. Эта избыточная энергия приводит к сильной пластической деформации твердого

вещества, интенсивному возбуждению колебательных мод и соответствующему возрастанию температуры [15]. При этом величина температурного пика в деформируемой области может быть порядка нескольких тысяч градусов [16].

Однако если после механического воздействия возникшие нарушения распространяются в веществе с большой скоростью (близкой к скорости звука), то в самом острие трещины возбуждение межатомных и внутримолекулярных связей происходит таким образом, что больцмановское распределение не успевает установиться, и поэтому, строго говоря, о подъеме температуры говорить некорректно. В данном случае происходит какой-то особый, отличный от термического, способ возбуждения. Этот факт также может быть причиной наблюдаемой экспериментально специфики механохимических процессов, поскольку различие в способе возбуждения связей от чисто термического влечет за собой и различие в химизме происходящих вслед за этим процессов. Так, если при механическом воздействии на кристалл нитрата натрия возникшая трещина движется медленно, то одним из продуктов разложения и механохимической и термической реакций является кислород. Если же скорость движения высока, то вместо кислорода выделяется окись азота.

Чрезвычайно важным оказывается и то, что поверхность скола еще долгое время после прохождения трещины содержит активные центры, где существуют наиболее благоприятные условия для последующего взаимодействия поверхности твердого тела с молекулами газа, жидкости или твердого вещества, причем существует корреляция между концентрацией таких центров и реакционной способностью механически обработанного твердого тела.

Значимость этого факта очевидна, поскольку открываются широкие возможности изменения реакционной способности таких объектов путем изменения условий их предварительной механической обработки. Деформация твердых тел под воздействием интенсивного импульса упругой энергии является их первой ответной реакцией. В этот момент возникают различные дефекты: точечные, линейные, планарные и т. п., вплоть до изменения структурного типа кристаллической решетки [17].

Наблюдается аморфизация поверхности или, наоборот, происходят процессы упорядочения и кристаллизации. Возможно ускорение диффузионных процессов, что обуславливает изменение реакционной способности твердого тела. В местах разрушения возникают свободные радикалы и координационно-ненасыщенные атомы, деформируются межатомные связи, перегруппируются атомы. В конечном итоге изменяются степень дисперсности и величина поверхности твердого тела, увеличивается запас избыточной энергии, наблюдается фото- и механоэмиссия электронов. Эти процессы имеют место в момент нагружения твердого тела, релаксируя после снятия нагрузки.

Однако несмотря на это, механохимическая активация вызывает устойчивые изменения в твердом теле, особенно в структуре поверхностного слоя. На свежей образованной поверхности могут остаться места с избыточной химической энергией (разорванные химические связи, заряженные состояния и т. д.). При этом перегруппировка химических связей и другие процессы «химической» релаксации неизмеримо длительнее, чем релаксация теплового возбуждения, их продолжительность может быть разной – от секунд до многих лет.

Механическая активация является методом стимулирования различных химических реакций: разложения, синтеза, обменных реакций и т. д. Для протекания химического взаимодействия между веществами необходимо создать условия для сближения атомов на расстояние действия межатомных сил и сообщить им энергию, достаточную для элементарного акта взаимодействия.

Относительно того, каким образом достигается активация поверхностных атомов при взаимодействии газов и жидкостей с твердым веществом или в системе твердое – твердое, существуют различные мнения:

1. Энергия активации химических реакций обеспечивается теплом, выделяющимся при трении или соударении частиц в процессе механического воздействия.

2. Активация происходит за счет энергии выходящих на поверхность дислокаций.

3. Активация химических процессов связывается со «сбросом» упругой энергии в момент разрушения твердого тела и с образованием в результате короткоживущих активных центров.

После опытов Рейнольдса в трубе критерием существования ламинарного и турбулентного режимов является число Рейнольдса $Re = \nu h / \nu$, где ν – скорость, h – некий линейный размер, ν – кинематическая вязкость. Пограничное значение числа Рейнольдса по данным разных исследователей изменяется от 300 до 3000. Характерно различие между ламинарным и турбулентным (извилистым) режимами течения жидкостей. Числитель представляет собой интенсивность движения всего объема жидкости, а знаменатель – темп теплового движения (чем выше скорость молекул и чем меньше пробег молекул, тем чаще их «тепловые» соударения).

Число, характеризующее режим движения жидкости, является отношением скорости движения молекул рассматриваемого объема жидкости к скорости движения самого объема жидкости в целом. При равенстве скоростей наблюдается ламинарное движение жидкости, а при превышении местных скоростей по сравнению с переносной стройность рядов нарушается, задние обгоняют передних, получается много лишней суеты, а жидкость двигается турбулентным режимом. Физический смысл числа Рейнольдса заключается в смене режимов течения жидкости.

В настоящее время не существует строгого, научно доказанного объяснения этому явлению, однако наиболее достоверной гипотезой считается следующая: смена режимов движения жидкости определяется отношением сил инерции к силам вязкости в потоке жидкости. Если преобладают первые, то режим движения турбулентный, если вторые – ламинарный. Турбулентные потоки возникают при высоких скоростях движения жидкости и малой вязкости, ламинарные потоки – в условиях медленного течения и в вязких жидкостях. В некоторых случаях при движении жидкости возникают явления, связанные с изменением ее агрегатного состояния, а именно с превращением некоторых ее частиц в газообразное состояние.

Например, при течении жидкости через местное сужение трубы происходит увеличение скорости и падение давления. Если абсолютное давление при этом уменьшается до значения, равного упругости насыщенных паров этой жидкости при данной температуре, или до давления, при котором начинается интенсивное выделение из нее газов, то в данном месте потока начинается интенсивное парообразование и выделение газов. В расширяющейся части потока скорость уменьшается, а давление возрастает, и выделение паров и газов прекращается; выделившиеся пары частично или полностью конденсируются, а газы постепенно растворяются.

Это местное нарушение сплошности течения с образованием паровых и газовых пузырей (каверн), обусловленное местным падением давления в потоке, называется кавитацией. Если в прозрачной трубке, диаметр которой сначала плавно уменьшается, а затем еще более плавно увеличивается, течет поток жидкости, скорость которого регулируется, то можно визуальным образом наблюдать следующие явления. При малой скорости жидкости падение давления в узком месте трубки незначительно, поток вполне прозрачен. При увеличении скорости в трубке абсолютное давление в соответствии с уравнением Бернулли будет падать и при некотором значении

$$P_{\text{абс}} = P_{\text{нп}},$$

где $P_{\text{нп}}$ – давление насыщенных паров, в трубке появляется отчетливо видимое помутнение жидкости, обусловленное появлением пузырьков газа. Это и есть зона кавитации. При дальнейшем увеличении скорости размеры зоны кавитации возрастают. Кавитация сопровождается характерным шумом, а при длительном ее воздействии также и эрозионным разрушением твердых, как правило металлических, стенок. Последнее объясняется тем, что конденсация пузырьков пара (и сжатие пузырьков газа) происходит со значительной скоростью, частицы жидкости, заполняющие полость конденсирующегося пузырька, устремляются к его центру и в момент завершения конденсации вызывают местный гидравлический удар, т. е. значительное местное повышение давления. Разрушение материала при кавитации происходит не там, где выделяются

пузырьки, а там, где они конденсируются вследствие длительного воздействия знакопеременных сил.

Кавитация может возникать во всех устройствах, где поток претерпевает местное сужение с последующим расширением, например, в кранах, вентилях, задвижках, диафрагмах, жиклерах и т. п. В отдельных случаях возникновение кавитации возможно также и без расширения потока вслед за его сужением, а также в трубах постоянного сечения при увеличении нивелирной высоты и гидравлических потерь. Кавитация может иметь место в гидромашинах (насосах и гидротурбинах), а также на лопастях быстровращающихся гребных винтов. В этих случаях следствием кавитации являются резкое снижение коэффициента полезного действия машины и затем постепенное разрушение ее деталей, подверженных воздействию кавитации.

В гидросистемах кавитация может возникать в трубопроводах низкого давления – во всасывающих трубопроводах. В этом случае область кавитации распространяется на значительную часть всасывающего трубопровода или даже на всю его длину. Поток в трубопроводе при этом становится двухфазным, состоящим из жидкой и паровой фаз. В начальной стадии паровыделения паровая фаза может быть в виде мелких пузырьков, распределенных по объему движущейся жидкости приблизительно равномерно. При дальнейшем парогазовыделении происходит укрупнение пузырьков, которые в случае горизонтального расположения трубы движутся преимущественно в верхней части ее сечения. В дальнейшем возможны случаи полного разделения парогазовой и жидкой фаз и движения их самостоятельными потоками, первая фаза – в верхней, вторая – в нижней части сечения трубопровода. При небольших диаметрах трубопровода возможно образование парогазовых пробок и движение фаз, жидкой и газовой, чередующимися столбиками.

С увеличением объема парогазовой фазы пропускная способность трубопровода значительно уменьшается. Конденсация выделившихся паров и растворение газа происходят в насосах, где давление значительно повышается, и в напорных трубопроводах,

по которым жидкость движется под высоким давлением от насоса к потребителю.

Кавитация, обусловленная выделением паров жидкости, происходит по-разному в однокомпонентных (простых) и многокомпонентных (сложных) жидкостях. Для однокомпонентной жидкости давление, соответствующее началу кавитации, вполне определяется упругостью насыщенных паров, зависящей только от температуры, и кавитация протекает так, как было описано выше.

Многокомпонентная жидкость состоит из так называемых легких и тяжелых фракций. Первые обладают большим значением упругости паров, чем вторые, поэтому при кавитации сначала вскипают легкие фракции, а затем тяжелые. Конденсация же паров происходит в обратном порядке: сначала выпадают тяжелые фракции, затем – легкие.

При наличии легких фракций многокомпонентные жидкости более склонны к кавитации, и паровая фаза в них удерживается дольше, но процесс кавитации выражен менее резко, чем у однокомпонентных жидкостей. Для характеристики течения с кавитацией применяется безразмерный критерий σ , называемый числом кавитации и равный

$$\sigma = \frac{P - P_{\text{п}}}{\frac{\rho V^2}{2}},$$

где P – абсолютное давление; $P_{\text{п}}$ – давление парообразования; V – скорость потока.

Обычно число кавитации σ определяют на входе в тот или иной агрегат, внутри которого возможно возникновение кавитации. Значение σ , при котором в агрегате начинается кавитация, называется критическим числом кавитации. Обычно стремятся к тому, чтобы кавитацию в гидросистемах не допускать.

Но можно отметить, что иногда это явление оказывается полезным. Его используют в так называемых кавитационных регуляторах расхода, обеспечивающих практически постоянный расход через зону кавитации. На принципе использования гидравлических

микроударов, происходящих при кавитации, построены устройства для регенерации (очистки от загрязнений) очищающих элементов фильтров.

Физическая сторона вопроса. По существу, обратный эффект к турбулентности можно назвать кавитацией. При кавитации в толще жидкости появляются пустоты. Это поток, который еще «ламинарнее» ламинарного потока! Другое дело, что для нас кавитация ассоциируется с нестационарностями, аэрозией материалов и разрушениями конструкций. Дело в том, что в тот момент, когда жидкость находится в состоянии кавитации, — она действительно «ламинарнее» ламинарного, а когда далее она выходит из того места, где были условия для такого режима движения жидкости, она уже в другом месте и производит разрушения при переходе к другим режимам жидкости, схлопывая пузырьки. Виновата, по-видимому, не сама кавитация, а процесс перехода от кавитации к стационарным режимам движения жидкости.

Итак, по мнению [18], существуют три режима движения жидкости: турбулентный, ламинарный и кавитация. Качественное различие между этими режимами заключается в отношении скорости движения молекул жидкости к скорости движения всего объема жидкости. При равенстве этих скоростей (т. е. когда скорость движения каждого солдата равна скорости движения всей колонны) имеем ламинарный режим движения жидкости. В случае, если скорость движения молекул больше, чем скорость движения всего объема жидкости, имеем турбулентный режим жидкости. В обратном случае, когда скорость движения молекул меньше, чем скорость движения всего объема жидкости (передовые колонны устремились вперед, а остальные тянутся позади), жидкости приходится разрывать межмолекулярные связи, образуются внутриводные полости-разрывы, имеем кавитационный режим движения жидкости. Представленная точка зрения не только выявляет физическую сущность кавитации, но и объясняет непостоянство критерия Рейнольдса (рис. 3.1).

Явление кавитации представляется основным фактором, обеспечивающим интенсификацию технологических процессов. Оно

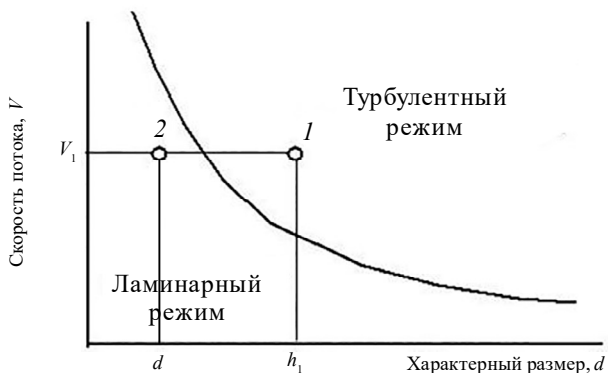


Рис. 3.1. Интерпретация вариации значений критерия Рейнольдса

заключается в образовании полостей в жидкости там, где происходит местное понижение давления. Для разрыва идеальной жидкости (несущей фазы) необходимо преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия, составляющие $3 \cdot 10^9 \dots 3 \cdot 10^{10}$ Па [19].

Пузырьки, образующиеся в кавитационной области, по характеру их воздействия на интенсифицируемый технологический процесс можно разбить на три группы [20]:

1. Малые пульсирующие пузырьки. Такие пузырьки в течение фазы разрежения расширяются до малого радиуса. Скорость схлопывания таких пузырьков невелика и недостаточна для образования ударной волны.

2. Кавитационные пузырьки, пульсации которых сопровождаются возникновением в жидкости интенсивных ударных волн.

3. Крупные пульсирующие пузырьки, стабильно существующие в течение десятков и сотен периодов, видимые невооруженным глазом. Размеры их мало меняются от периода к периоду, а переменные давления, возникающие в жидкости при их пульсациях, крайне малы.

Можно выделить четыре режима развития кавитации в зависимости от интенсивности ультразвукового излучения.

1. *Отсутствие кавитации при малых амплитудах звукового давления.* Как известно, УЗ-волна, проходя через жидкость, создает зоны сжатия и зоны разрежения, меняющиеся местами в каждый полупериод волны. За счет этого кавитационные зародыши совер-

шают линейные радиальные колебания с незначительными амплитудами (доли микрометра).

2. *Зарождение кавитации.* При дальнейшем повышении амплитуды звукового давления (например, до 10^5 Па для воды или $3 \cdot 10^5 \dots 5 \cdot 10^{10}$ Па для масла) величина амплитуды колебаний радиуса пузырьков становится сопоставимой с начальным радиусом, и тем самым нарушается линейность колебаний. Данная нелинейность проявляется в том, что скорость уменьшения радиуса пузырька в стадии сжатия оказывается значительно выше, чем скорость расширения пузырька в стадии разрежения. Данный факт приводит к тому, что за счет сил инерции минимальный радиус пузырька оказывается достаточно малым, чтобы давление газа внутри него превысило десятки атмосфер. Это локальное повышение давления сопровождается ударной волной с небольшой амплитудой давления в ее фронте, и затухающей по закону $(1/r^2)$ с расстоянием. Таким образом, возникает начальная стадия кавитации. Так как на расстояниях порядка 5 мкм давление ударной волны не превышает $2 \cdot 10^5 \dots 3 \cdot 10^5$ Па, то такая ударная волна на протекание технологических процессов никакого влияния не оказывает, поскольку сопоставима со статическим давлением в жидкости.

3. *Стадия развитой кавитации.* Дальнейшее увеличение звукового давления приводит к значительному увеличению амплитуды ударных волн при сжатии (схлопывании) кавитационных пузырьков. Начинается стадия развитой кавитации. Она характеризуется образованием быстро растущих парогазовых пузырьков, которые в фазе сжатия мгновенно сокращаются в объеме и схлопываются, т. е. наступает коллапс. При схлопывании внутри пузырька создаются большие давления до 10^9 Па, в пузырьке происходит разогрев парогазовой смеси до 8000 и более градусов К. Образующиеся ударные волны при схлопывании являются основным движущим фактором большинства технологических процессов. Колебания пузырька характеризуются высокой радиальной скоростью стенок, большей скорости звука (340 м/с)

4. *Стадия вырожденной кавитации.* При повышении амплитуды звукового давления выше некоторого критического значения

кавитационные пузырьки достигают критических размеров, при которых происходит их вырождение в долгоживущие. Такие пузырьки в течение большого числа периодов совершают колебания около своих максимальных размеров (100–1000 мкм). Долгоживущие пузырьки практически не схлопываются и, следовательно, не оказывают никакого интенсифицирующего воздействия на протекание технологических процессов в жидких средах. Так как размеры пузырька изменяются незначительно, то и затраты энергии на совершение работы по изменению размеров пузырька оказываются также невелики. Однако из-за малого волнового сопротивления области вырожденной кавитации такие пузырьки обладают большим экраняющим действием по отношению к распространению УЗ-колебаний и препятствуют дальнейшему распространению УЗ-энергии вглубь среды. Поэтому наибольший практический интерес представляет стадия развитой кавитации [20], которая достигается в определенном диапазоне интенсивностей, различном для каждого типа несущей жидкой фазы обрабатываемой гетерогенной среды.

В стадии сжатия звуковых волн происходит схлопывание пузырька с образованием *ударных волн*, т. е. в точке схлопывания резко нарастает давление и генерируется импульс давления, распространяющийся в жидкости. Несмотря на быстрое снижение давления в ударной волне при ее удалении от места возникновения, на расстоянии начального радиуса пузырька она еще достаточно мощная и может вызывать разрушение большинства из известных материалов, химических связей, ускорение диффузионных процессов в пограничном слое и т. д.

В реальных условиях сферичность кавитационного пузырька нарушается при его подходе к границе раздела фаз жидкость – твердое тело (при условии, что плоскость твердой поверхности превышает размеры пузырька). В начальный момент пузырек слегка деформирован, вследствие чего при его захлопывании образуется микроструйка жидкости, которая называется *кумулятивной струей*. Скорость движения микроструйки исчисляется десятками и сотнями метров в секунду. В частности, удар микроструек о твердую поверхность вызывает ее разрушение [21]. Таким образом, все возни-

кающие физические эффекты при кавитации прямо пропорциональны интенсивности схлопывания пузырьков, т. е. суммарной энергии ударных волн, создаваемой каждым пузырьком. В свою очередь энергия ударных волн, создаваемая отдельным пузырьком, однозначно связана с функциональной зависимостью радиуса кавитационного пузырька от времени. Эта зависимость определяется режимами ультразвукового воздействия (частота и амплитуда звукового давления) и физическими свойствами обрабатываемой среды, такими как плотность, поверхностное натяжение и реологические свойства (вязкость). Ранее проведенные исследования показали, что плотность и поверхностное натяжение оказывают слабое влияние на необходимые для достижения развитой кавитации режимы воздействия, при которых интенсивность схлопывания пузырьков будет максимальной. Это обусловлено тем, что плотность большинства используемых на практике гетерогенных сред с несущей жидкой фазой находится в достаточно узком диапазоне: от 800 до 1200 кг/м³ [13], а поверхностное натяжение жидкой фазы оказывает значительное влияние только на начальной стадии расширения пузырька [5, 6, 14] и на величину давления ударной волны при схлопывании. При этом в течение большей части периода расширения и схлопывания пузырька поверхностное натяжение влияния практически не оказывает из-за малости величины $\frac{2\delta}{R}$ по сравнению с дина-

мическим давлением жидкости вблизи стенок пузырька $\frac{\rho \left(\frac{dR}{dt}\right)^2}{2}$.

Однако следует учитывать, что изменение поверхностного натяжения от 22 до 72 Н/м может изменять абсолютную величину давления ударной волны до 30 % [5–6], тем самым не оказывая влияния на оптимальные режимы воздействия и акустические свойства, в частности, поглощение ультразвука в жидкости, которое определяется стадией расширения кавитационных пузырьков.

Силы вязких напряжений в таких средах значительно превышают силы поверхностного натяжения, особенно в стадии расширения

пузырька, т. е. отношение сил вязких напряжений к силам поверхностного натяжения превышает

$$\frac{4f\eta R_{\max}}{\sigma} > 20,$$

где η – вязкость несущей жидкой фазы, Па · с; σ – поверхностное натяжение несущей жидкой фазы, Н/м; f – частота акустических колебаний, Гц; R_{\max} – максимальный радиус пузырька, достигаемый в стадии его расширения, м.

Реологические свойства оказывают определяющее влияние на оптимальные режимы и условия УЗ-воздействия, приведенный далее обзор процессов химической технологии, представляющих наибольший интерес для современных высокотехнологичных производств, проводится с выявлением диапазонов реологических свойств, которыми обладают обрабатываемые среды.

Диспергирование твердых тел в жидкости

Механизм диспергирования заключается в следующем: разрушение и диспергирование твердых тел при воздействии ультразвука определяется в основном процессом кавитации и акустическими микропотоками. Наибольшее количество зародышей (ядер кавитации) расположено вблизи микротрещин и неровностей поверхностей, неизбежно существующих, так как диспергируемое вещество, как правило, первоначально находится в измельченном состоянии (до размеров не более 2 мм по условному диаметру частиц), подвергаясь предварительному механическому измельчению. Поэтому микроударное действие кавитации будет в наибольшей степени сосредоточено вблизи неровностей частиц. Процесс диспергирования состоит из двух стадий. На первой стадии под действием интенсивных микропотоков, образующихся при пульсациях кавитационных пузырьков, поры, углубления и микротрещины на поверхности частицы заполняются жидкостью. На второй стадии происходит раскалывание частиц под действием ударных волн, возникающих в жидкости при захлопывании кавитационных пузырьков. Равномерное распределение полученных в результате диспергирования измель-

ченных твердых частиц достигается за счет их перемешивания с помощью вихревых акустических микропотоков [22].

Снижение вязкости смол и нефтепродуктов

В ряде случаев ультразвуковое воздействие может быть направлено на временное изменение физико-химических свойств жидких фаз, в частности снижение вязкости нефтепродуктов при их перекачивании по трубопроводами и т. п. Снижение вязкости может быть объяснено двумя действующими факторами:

1. Разрушение С–С связей. Ультразвуковая кавитация разрывает непрерывную цепочку С–С связей, разрушая связи между отдельными частями молекул, влияет на изменение структурной вязкости. Под действием кавитации большой интенсивности на протяжении длительного времени нарушаются С–С связи в молекулах парафина, вследствие чего происходят изменения физико-химического состава (уменьшение молекулярного веса, температуры кристаллизации) [23] и свойств нефтепродуктов (вязкости, плотности, температуры вспышки и др.), содержание парафина в которых может составлять до 20 % [24].

2. Разрушение водородных связей. Многократно доказано, что ударные волны, создаваемые схлопывающимися кавитационными пузырьками, приводят к разрушению водородных связей макромолекул полимеров. Разрушение водородных связей также приводит к значительному снижению вязкости полимеров [25] и улучшению их пропитывающей способности.

Эмульгирование

Следующим процессом, не менее распространенным в промышленности, является УЗ-эмульгирование [8]. Эмульгированием называется явление перехода одной из взаимно нерастворимых жидкостей в дисперсное состояние в среде другой. Ультразвуковое эмульгирование позволяет получать высокодисперсные, практически однородные и химически чистые эмульсии. Для протекания ультразвукового эмульгирования также необходима развитая кавитация [8], как и для ранее рассмотренных процессов. Однако детальный

механизм образования капель эмульсии под действием кавитации не известен. В соответствии с одной из гипотез о физическом механизме процесса эмульгирования кавитационная полость в одной из жидкостей вблизи раздела двух фаз в стадии захлопывания увлекает и отрывает капли от общей массы другой жидкости.

Другая гипотеза объясняет образование эмульсии распадом на капли кумулятивных струй, образовавшихся при несимметричном захлопывании кавитационных полостей. Процессы ультразвукового эмульгирования перспективно использовать при производстве мыла, обезвоживании сырых нефтей (вязкостью до 500 мПа · с) и очистке нефтяных емкостей и танкеров, в технологии производства пищевых продуктов (сливочного масла, маргарина), при получении битумных (асфальтовых) эмульсий, при переработке эмульсий натурального каучука, получении консистентных смазок, охлаждающих жидкостей для металлообработки, при производстве эмульсионных красок (водо-дисперсионных, водо-эмульсионных и латексных), создании высокоэффективных водотопливных эмульсий и т. д. Большинство из перечисленных сред обладают вязкостью, превышающей 500 мПа · с. Кроме того, пищевые продукты, лакокрасочные материалы, консистентные смазки в явной степени обладают зависимостью вязкости от скорости сдвига. Поэтому при обработке таких сред наблюдается ограниченность формируемой в окрестности излучателя кавитационной области расстоянием не более 5 см от излучающей поверхности. При этом многократное увеличение интенсивности УЗ-воздействия не приводит к увеличению зоны развитой кавитации в объеме, а приводит к образованию зоны вырожденной кавитации, снижающей эффективность УЗ-обработки, как и для ранее рассмотренных процессов диспергирования твердых тел в жидкости.

Растворение

Растворение твердых тел – это гетерогенное физико-химическое взаимодействие твердого тела и жидкости, сопровождающееся переходом твердой фазы в раствор. Ультразвук применяют для ускорения растворения веществ. При этом наблюдается снижение доли

осадка, идет процесс растворения труднорастворимых веществ. Ультразвук позволяет не применять специальные растворители для получения схожего результата.

Использование ультразвуковой обработки позволяет до двух порядков увеличить скорость растворения, в 10–30 раз – медленно растворимых веществ, в 3–5 раз – малорастворимых веществ. Например, сахар в воде с ультразвуком растворяется в 10 раз быстрее, чем при отсутствии УЗ-воздействия, камфора в подсолнечном масле – в 50 раз [26]. Растворение с ультразвуком применяется в фармацевтике, пищевой промышленности, производстве удобрений. Путем растворения могут быть получены различные водные, спиртовые, масляные растворы кристаллических веществ, растворы сухих и густых экстрактов, сиропов, пигментов и т. п., растворы дезинфицирующих веществ, фотографические и другие растворы, т. е. перечисленные виды растворов характеризуются значительным различием по вязкости. В частности, вязкость водных и спиртовых растворов не превышает $5 \text{ мПа} \cdot \text{с}$, масляных, фотографических – от 50 до $200 \text{ мПа} \cdot \text{с}$, в то время как буровые растворы на углеводородной основе могут обладать вязкостью свыше $500 \text{ мПа} \cdot \text{с}$.

Данный фактор обуславливает необходимость создания универсального ультразвукового оборудования, способного обеспечивать режимы воздействия в широком диапазоне, а также оптимальные условия распространения УЗ-колебаний для достижения максимального объема формируемой зоны развитой кавитации.

Гомогенизация высокомолекулярных соединений и получение низкомолекулярных веществ

Еще одним востребованным процессом химической технологии является гомогенизация высокомолекулярных соединений. Высокомолекулярные соединения представляют собой смеси полимергомологов с различной длиной цепи. В некоторых случаях они отличаются по своей структуре. Такие смеси называются полидисперсными по молекулярному весу, или макромолекулярно-полидисперсными. Существует много методов для фракционирования подобных соединений. Часто применяются методы разделения ультра-

центрифугированием, методы дробного растворения или дробного осаждения и др. Однако чаще всего для уменьшения дисперсии молекулярного веса полимера используются ультразвуковые волны. Изучая влияние ультразвуковых волн на водные растворы поливинилового спирта, отличающиеся малой вязкостью по сравнению с ранее рассмотренными средами, Сато, Окияма и Учо [27] обнаружили, что по молекулярному весу озвучиваемый раствор становится более однородным согласно кривой распределения по молекулярному весу (рис. 3.1, 3.2).

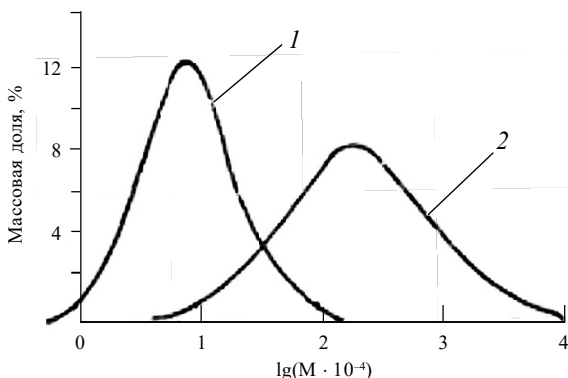


Рис. 3.2. Кривая распределения по молекулярному весу озвученного (1) и незвученного (2) полимера

Дегазация

Помимо разрушающего воздействия кавитационных ударных волн при схлопывании пузырька для ранее рассмотренных процессов, не меньшее промышленное значение имеет физический эффект диффузии растворенного газа в кавитационную полость при расширении пузырька [5]. Далее пары или группы мелких пузырьков коалесцируют в пузырьки больших размеров. Эта фаза обусловлена действием акустических потоков, радиационного давления, сил Бьеркнеса и Бернулли [Ibidem]. Выросшие пузырьки, обладая большей плавучестью, быстрее поднимаются к поверхности и покидают жидкость. Таким образом, происходит дегазация жидкостей. Ультра-

звуковые колебания обеспечивают более быстрое и глубокое по сравнению с другими методами понижение концентрации растворенного в жидкости газа. Ультразвуковая дегазация жидких сред применяется в металлургии (очистка сплавов от примесей с целью повышения прочности получаемых сплавов), нефтепереработке (удаление метановых фракций из нефти), для выделения газов из растворов трансформаторного масла, вязкозы, соусов, напитков, мягкого пива, шоколада, растительного масла, крахмальных и желатиновых эмульсий, смазочных материалов (удаление растворенного в них кислорода), воды, а также в электрохимии при нанесении покрытий (для получения прочных, лишенных пор покрытий). Как правило, вязкость этих сред не превышает $200 \text{ мПа} \cdot \text{с}$, что позволило обеспечить промышленное применение процесса УЗ-дегазации.

Не менее значимыми являются процессы УЗ-дегазации значительно более высоковязких жидкостей, обладающих, кроме того, существенной зависимостью вязкости от скорости сдвига, в частности смол.

На рис. 3.3 приведены фото процесса удаления пузырьков воздуха из нефти в различные моменты времени с начала УЗ-воздействия [27, 28].



Рис. 3.3. Ультразвуковая дегазация нефти

Представленные фото свидетельствуют о возможности УЗ-дегазации высоковязких неньютоновских сред наряду с маловязкими. С учетом рассмотренных ранее процессов, это обуславливает потребность современных производств в высокоэффективном ультразвуковом оборудовании, способном обрабатывать широкий

класс жидких сред с производительностью, достаточной для промышленного использования. Однако для высоковязких и неньютоновских сред протяженность зоны развитой кавитации, наблюдаемой визуально, не превышает диаметр излучателя (40 мм). Указанный факт еще раз подтверждает необходимость в новых научных подходах к решению проблемы увеличения объема формируемой кавитационной зоны для возможности создания высокоэффективного ультразвукового оборудования, способного обрабатывать широкий класс жидких сред в промышленных масштабах.

Экстракция

Одной из наиболее продолжительных стадий переработки природного сырья является процесс экстрагирования из него целевых компонентов. На большинстве промышленных предприятий экстрагирование осуществляется методами перколяции (одноступенчатое динамическое экстрагирование) длительностью до 28 час. и мацерации (настаивание) длительностью в несколько суток. Практика показывает, что одним из наиболее перспективных способов интенсификации экстрагирования целевых компонентов из растительного сырья в условиях фармацевтических предприятий является применение ультразвука. Установлено, что УЗ-колебаниями с частотой 19–44 кГц из растений с сокращением времени процесса экстракции на 1–2 порядка (до 20 раз), можно извлекать флавоноиды, дубильные вещества, фенолгликозиды, связанные кумарины, антоцианы, фенолкарбоновые кислоты. При этом имеет место не только значительное ускорение процесса извлечения из растений полезных веществ, но и увеличение, по сравнению с другими методами экстрагирования, выхода основного продукта. Процесс экстрагирования является одним из немногих, который, как правило, реализуется в маловязких средах, и необходимые амплитуды звукового давления интенсивности воздействия для его осуществления не превышают $2 \cdot 10^5$ Па (при интенсивности не более 3 Вт/см^2) [29].

Таким образом, в рассмотренных ранее технологических процессах обрабатываемые гетерогенные среды с несущей жидкой фазой отличаются широким разбросом по реологическим свой-

ствам, т. е. вязкость при нулевой скорости сдвига составляет от 1 до 10000 мПа · с, при этом она может как уменьшаться (смолы, нефтепродукты и т. д.), так и увеличиваться с ростом скорости сдвига, например, у суспензий твердых частиц (процесс диспергирования), некоторых лакокрасочных материалов и полимерных. В настоящее время процесс ультразвуковой кавитационной обработки жидкостей наиболее полно исследован для случая линейно-вязких сред. Для них в ряде отечественных и зарубежных публикаций [30] представлены результаты исследований оптимальных режимов воздействия по частоте и интенсивности.

Частота УЗ-колебаний характеризует время расширения кавитационного пузырька до начала схлопывания последнего, а также периодичность схлопывания пузырька, а интенсивность УЗ-колебаний характеризует величину создаваемого разрежения в гетерогенной среде с жидкой фазой, необходимого для возникновения кавитационной полости. Это обусловлено тем, что интенсивность связана с амплитудой звукового давления однозначной зависимостью:

$$I = \frac{p^2}{2\rho c},$$

где I – интенсивность УЗ-колебаний, Вт/м; ρ – плотность кавитирующей среды, кг/м; c – скорость звука в кавитирующей среде, м/с.

Таким образом, интенсивность УЗ-воздействия однозначно определяет режим развития кавитации. При этом интенсивность является наиболее удобной величиной, предназначенной для выбора мощностных режимов работы реального УЗ-оборудования. Поэтому в дальнейшем, когда речь пойдет о режимах УЗ-воздействия, вместо амплитуды звукового давления будет употребляться понятие «интенсивность УЗ-колебаний».

В работе [6] при определении частоты колебаний, обеспечивающей формирование кавитационной области с максимальной энергетической эффективностью (режим развитой кавитации), было установлено, что повышение частоты f приводит к уменьшению максимального радиуса R_{\max} кавитационной полости при постоянном значении интенсивности колебаний.

Такой результат обусловлен тем, что с ростом f сокращается время, в течение которого величина звукового давления превышает внешние силы, удерживающие пузырек в состоянии равновесия, когда он может неограниченно расширяться за счет содержащегося в нем газа. Уменьшение R_{\max} кавитационных полостей с ростом f способствует росту давления парогазовой смеси в пузырьке к началу захлопывания, что увеличивает совокупную энергию кавитационных ударных волн. Сводные данные о влиянии частоты УЗ-воздействия на динамику кавитационной полости приведены в табл. 3.1.

С другой стороны, при повышении частоты УЗ-колебаний возникающие акустические потоки становятся мелкомаштабными [6], что приводит к возрастанию равномерности ультразвуковой кавитационной обработки гетерогенных сред с жидкой фазой.

Т а б л и ц а 3.1

Влияние частоты колебаний на основные характеристики формируемых кавитационных пузырьков

Частота, кГц	Максимальный радиус пузырька, мкм	Минимальный радиус пузырька, мкм	Время расширения, мкс	Максимальное давление при схлопывании, ГПа
20	582	9,65	36	29
40	292	4,95	18	29,6
100	117,6	2,08	7,3	22,3
500	24,9	0,82	1,47	21,4

Кроме того, снижение максимальных размеров кавитационных пузырьков с ростом частоты уменьшает эффект экранировки на границе излучатель – обрабатываемая среда, где кавитация развита в наибольшей степени и способствует более равномерному распределению пузырьков в объеме среды. Однако из этой же табл. 3.1 следует, что начиная с 40 кГц происходит значительное снижение максимального давления внутри пузырька при схлопы-

вании. При этом растет порог кавитации, что в целом приводит к снижению эффективности ультразвукового кавитационного воздействия. Поэтому, обобщая вышесказанное, оптимальным следует считать частотный диапазон 20 ... 40 кГц для обработки жидкостей различной вязкости в технологических объемах.

Аппаратура

В настоящее время в мире появилось множество устройств, позволяющих возбудить в жидкости процесс кавитации (образования полостей с отрицательным давлением). Все расчеты и практика показывают, что от величины кавитационной полости зависит скорость схлопывания, а значит, и степень воздействия на жидкости, находящиеся в зоне схлопывания. Способов возбуждения кавитации в жидкостях всего четыре:

- с помощью ультразвуковых колебаний мембраны магнитостриктора. В зоне разряжения волны, образующейся от колебания мембраны, происходит образование кавитационных процессов;
- с помощью проточных труб с переменным сечением или специальными камерами завихрения (фьюсоник). Принцип таков, что при резком падении давления на границе перехода образуются кавитационные полости;
- с помощью вращения в протекающем потоке ротора (крыльчатки) определенного профиля;
- с помощью резкого разрыва потока жидкости механическим путем [31].

1. *Магнитострикторы.* Самым дорогостоящим и малопроизводительным является магнитостриктор из-за электронно-силовой части, возбуждающей мембрану. В Японии и Швейцарии такие приборы применяют в фармацевтическом и парфюмерно-косметическом производстве. Стоимость таких устройств, с производительностью до 0,5 м³/час, может достигать до 2 млн евро. Но при малой производительности и высокой стоимости такие устройства и малонадежны, и дороги в эксплуатации и ремонте.

2. *Кавитаторы типа ФЬЮСОНИК.* Аппарат представляет собой трубу переменного сечения, без движущихся частей, без двига-

теля и электроники. Такие аппараты производят наиболее слабое воздействие на обрабатываемую жидкость за счет того, что кавитация возникает не во всем объеме жидкости; невозможно постоянно поддерживать оптимальный режим работы в зависимости от температуры, давления, вязкости и других физико-химических параметров обрабатываемой жидкости; добиться наиболее полного разрежения потока также практически невозможно. Но возможен эффект налипания, что резко сказывается на качестве и производительности, требуется многократная обработка одного и того же объема жидкости для того, чтобы добиться более-менее однородной эмульсии. Эти недостатки не компенсируются такими преимуществами, как простота конструкции и широкий температурный диапазон эксплуатации (рис. 3.4).

3. *Лопастные кавитаторы*. Представляют собой трубу, в которой протекает жидкость, в жидкости вращается крыльчатка определенного профиля. Кавитация возникает за счет разрежения потока за лопастью. Она более интенсивная, по сравнению с кавитаторами типа ФБЮСОНИК, за счет многократности возникновения кавитации в единице объема. В то же время добиться наиболее полного разрежения потока практически невозможно – кавитация возникает не во всем объеме жидкости (рис. 3.5).

4. *Сирены гидродинамические* (рис. 3.6). Представляют собой корпус с установленными в нем входным и выходным патрубками, в корпусе установлены концентрические элементы ротора (2, 3) и статор (1, 4) с выполненными в них окнами. За счет того, что окна в статоре периодически открываются и закрываются, происходит периодическое прерывание всего потока жидкости, количество и размер окон подобраны таким образом, что происходит обработка всей жидкости.

Недостаток таких кавитаторов: абразивный износ рабочих поверхностей ротора и статора, вследствие чего требуется периодическая их замена, невозможность технологически выполнить зазор между ротором и статором менее 0,1 мм. От величины зазора между статором и ротором зависит интенсивность кавитационных процессов, возникающих в каналах статора. В идеале этого зазора

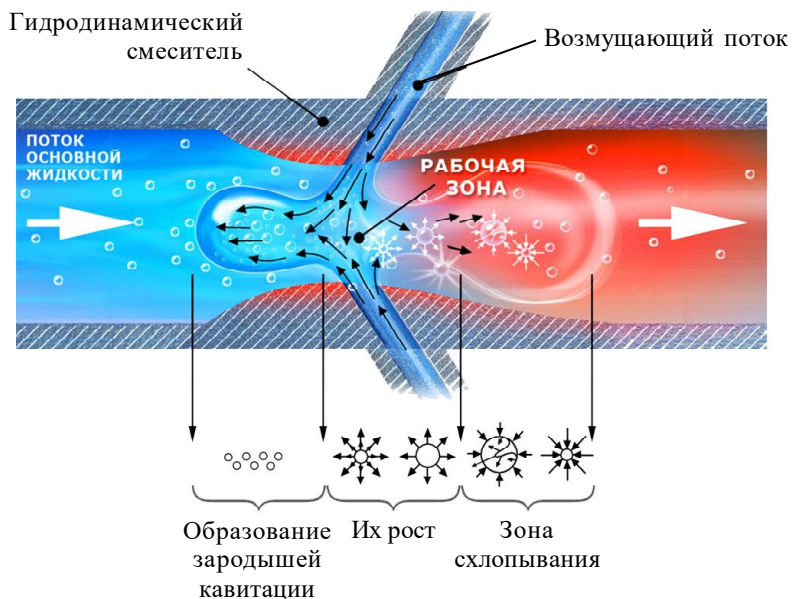


Рис. 3.4. Кавитатор гидродинамический типа ФЬЮСНИК

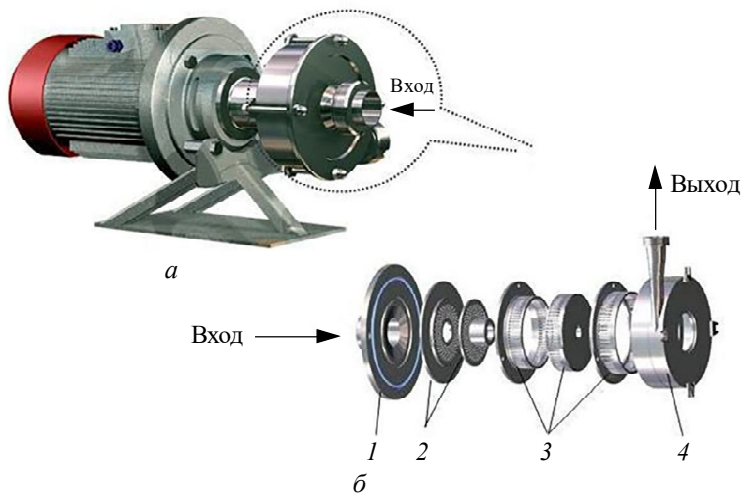


Рис. 3.6. Сирена гидродинамическая:
а – общий вид; б – элементы основного узла

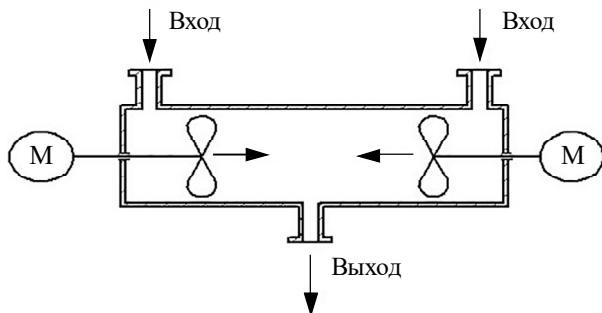


Рис. 3.5. Кавитатор лопастной

не должно вообще существовать, чтобы не допустить перетеканий в зазоре. Во время работы аппарата происходит изменение температуры рабочих частей и вала, что ведет к изменению величины зазора, что, в свою очередь, может привести к затиранию статора и ротора.

Теоретические аспекты

Явление кавитации было предсказано Л. Эйлером еще в XVIII в. и О. Рейнольдсом задолго до его обнаружения в 1893 г. при испытании английского эскадренного миноносца «Дэринг».

Из интеграла Бернулли следует, что при установившемся движении жидкости распределение давлений в потоке существенно зависит от распределения скоростей. Для несжимаемой идеальной жидкости уравнение Бернулли имеет вид

$$gz + \frac{P}{\rho} + \frac{U^2}{2} = \text{const.}$$

Из него следует, что при движении несжимаемой идеальной жидкости в некоторых частях потока давление может получаться отрицательным или бесконечно малым.

Диаграмма Ван-дер-Ваальса

Рис. 3.7 дает представление о поведении жидкости, в которой непрерывно падает давление при постоянной температуре. Если проследить изменение давления на P – V диаграмме от точки A

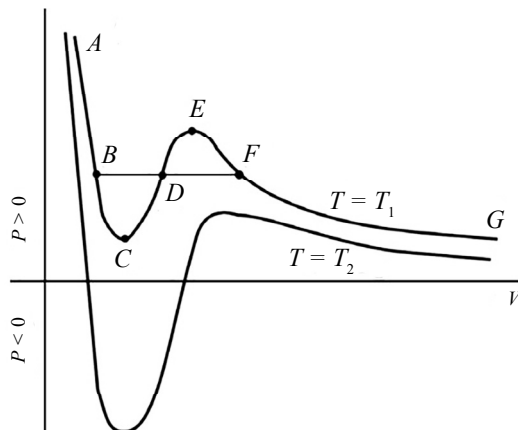


Рис. 3.7. Интерпретация диаграммы Ван-дер-Ваальса для обоснования кавитации

до точки G по изотерме $A-B-C-D-E-F$, то в точке B оно достигнет той величины, при которой обычно начинается процесс парообразования. Далее проследим переход жидкости в пар при постоянном давлении ($P = \text{const}$), чему соответствует линия $B-D-F$. После того как вся жидкость перейдет в пар, растяжение приведет к снижению давления в системе. В точке B прежде всего следует ожидать начала возникновения кавитации. В особых условиях (дегазированная жидкость, чистый сосуд, отсутствие вибрации) удастся подойти через точку B к точке G , а при достаточно низких температурах (например, комнатная – для воды) изотерма пересечет линию нулевого давления, т. е. в жидкости возникнут напряжения растяжения. При этом каждый элемент жидкости находится в области низкого давления лишь очень короткое время. Известно, что воду, находящуюся в чистом сосуде под давлением в 1 атм, можно перегреть свыше 100°C или охладить на несколько градусов ниже 0°C . Перегрев, переохлаждение, а также перенасыщение воды газом – примеры метастабильных состояний. Для метастабильности характерно следующее свойство: вещество мгновенно выводится из метастабильного состояния при возникновении зародышей (с размерами, большими критической величины

для данных условий) другой фазы. Практический опыт учит тому, что жидкости не могут сопротивляться сколько-нибудь значительным напряжениям растяжения. Однако впервые в 1843 г. Ф. Донни установил возможность метастабильного состояния жидкостей, при котором в них действуют растягивающие напряжения. Максимальные растягивающие напряжения были измерены Л. Бриггсом центробежным методом. В опытах с ртутью ему удалось достичь значений растягивающих напряжений $4,2 \times 10^7$ Па, а с водой – $2,8 \times 10^7$ Па. Согласно кинетической теории жидкостей чистые жидкости способны выдерживать очень высокие растяжения (отрицательные давления): от 50 до 1000 МПа. В настоящее время не выяснено, предельны ли полученные Л. Бриггсом значения растягивающих напряжений.

Самая простая теоретическая оценка разрывных напряжений сделана на основании предположения, что разрыв происходит по микрополостям, размер которых по порядку величины равен среднему расстоянию между молекулами. Предположив, что разрыв произойдет тогда, когда разрывные напряжения достигнут величины капиллярных сил на поверхности пузырька, которым условно заменяется микрополость, можно определить величину этих напряжений с помощью формулы Лапласа:

$$z = P_{\text{п}} - P_{\text{ж}} = \frac{2\sigma}{R},$$

где σ – капиллярная постоянная; R – радиус полости или пузырька.

Исходя из этой формулы для воды, получим значение $z = 10^9$ Па.

В отличие от специально поставленных лабораторных опытов с прецизионно чистой (химически и механически) водой в обычных условиях, как правило, не удастся зафиксировать сколько-нибудь заметных растягивающих напряжений. В быту, технике и природе не встречаются жидкости с высокой степенью чистоты, что является непременным условием указанных физических опытов. Поэтому давление в обычном потоке не может быть ниже некоторой положительной величины P_d , близкой при обычной температуре (20 °С) к нулю, т. е. к давлению насыщенных паров жидкости, которое зависит от температуры и свойств жидкости. Когда давление

в потоке падает до значения P_d , нарушается сплошность течения и образуется область, заполненная паровыми или газовыми пузырьками, т. е. осуществляется фазовый переход первого рода в условиях умеренных или низких температур или кавитации («холодное кипение») (рис. 3.8).

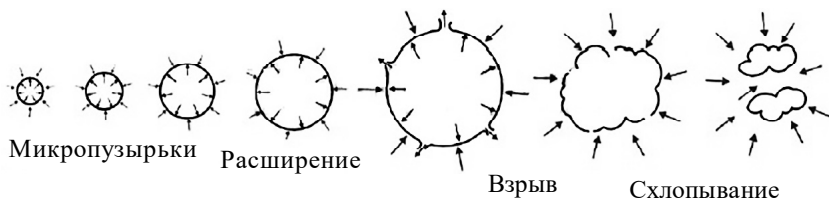


Рис. 3.8. Фазы кавитации

Теоретически «холодное кипение» в жидкости начинается при $P_{кр} = P_d$. Если в жидкости много растворенного воздуха, снижение давления приводит к его выделению и образованию газовых каверн, в которых давление выше, чем давление насыщенных паров жидкости. При наличии в жидкости микроскопических пузырьков кавитация может возникать в условиях $P_{кр} > P_d$. Вместе с тем, как отмечает академик Л. И. Седов, практика и физические теории указывают на то, что даже в обычных условиях в короткие промежутки времени в жидкости могут возникать ограниченные по величине отрицательные давления, вызывающие внутренние растяжения, при отсутствии действительных разрывов и кипения. Например, обычная водопроводная вода может выдерживать очень короткое время растяжения до 4 атм. Очевидно, что причиной низкой объемной прочности в повседневной практике является загрязненность жидкости другими веществами и нерастворенными частицами. Их наличие приводит к появлению в жидкости слабых мест, получивших название кавитационных зародышей, или *ядер кавитации* (гипотеза Л. А. Эпштейна – Гарвея). Детальная структура ядер окончательно не установлена. Малые размеры и неопределенность пространственного положения их существенно затрудняют наблюдение за ними [31].

В инженерных расчетах принимают, что кавитация возникает при падении давления в жидкости $P \rightarrow P_{кр}$ до достижения P_d

$$\sigma_{кр} = \frac{P_{\infty} - P_{кр}}{\frac{\rho V_{\infty}^2}{2}} \cong \frac{P_{\infty} - P_d}{\frac{\rho V_{\infty}^2}{2}},$$

где $\sigma_{кр}$ – критическое значение кавитации; P_{∞} – давление в невозмущенном потоке.

Под ядрами кавитации в настоящее время понимают:

- газовые микропузырьки, внесенные из атмосферы;
- твердые частицы с микротрещинами, внесенные извне и образовавшиеся в результате деятельности биоорганизмов;
- микротрещины в твердых поверхностях, заполненные парогазом;
- паровые пузырьки, образующиеся при ионизирующем воздействии космического излучения (в частности, при вторично-нейтронном облучении);
- паровые пузырьки, возникающие при гетерофазных флуктуациях (в результате объединения молекул с повышенной энергией:
 - гомогенная нуклеация или образующиеся на примесных частицах или молекулах растворенных газов;
 - гетерогенная нуклеация).

При этом имеет место статически-динамическое равновесие. Поэтому при определении кавитационной прочности реальной жидкости необходима фиксация конкретных зародышей (например спектров парогазовых микропузырьков лазерно-галографическими или радиоэлектронными способами по индикатрисам рассеяния).

Каждый кавитационный пузырек, формируясь из ядра, растет до конечных размеров (первая стадия «жизни» пузырька), после чего схлопывается. Две фазы существования пузырька – расширение и схлопывание – образуют полный термодинамический цикл. Схлопывание пузырька сопровождается люминесцентными и акустическими эффектами, а также резким повышением температуры и давления в малой окрестности вблизи пузырька. Причем схлопывание пузырька около твердых стенок происходит несимметрично, а с образованием так называемой кумулятивной струйки.

Среди многих негативных проявлений кавитации (таких как шум, вибрация, эрозия), способствующих разрушению материалов, эрозия является наиболее важным с практической точки зрения. Эрозионные разрушения могут развиваться настолько быстро, что делают ту или иную конструкцию неработоспособной уже через несколько часов эксплуатации (рис. 3.9).

Впервые вопрос о причине возникновения эрозионных повреждений серьезно изучался в 1893–1903 гг. специалистами английского Адмиралтейства под руководством Парсонса в связи с разрушением гребных винтов быстроходных трансатлантических лайнеров и военных кораблей. Комиссия сделала вывод, что причиной разрушения являются ударные воздействия на лопасти винтов со стороны жидкости в зоне замыкания каверн.

До недавнего времени существовало несколько гипотез о механизме кавитационной эрозии и ее первопричинах. Кавитационную эрозию нельзя объяснить действием электрических и электрохимических факторов. Результаты испытаний материалов, вступающих в химическую реакцию с водой, в инертных жидкостях показывают, что основным фактором, вызывающим кавитационную эрозию, является постоянное чисто механическое воздействие (рис. 3.10). В настоящее время рабочей является гипотеза Корнфельда – Суворова, согласно которой эрозионное разрушение материала вызывает «прошивающая» пузырек кумулятивная микроструйка, образующаяся при несимметричном замыкании пузырька вблизи твердой стенки схлопывания кавитационного микропузырька (рис. 3.11, 3.12).

По гипотезе Корнфельда – Суворова можно представить механизм разрушения материала конструкции в целом следующим образом: при воздействии на обтекаемую поверхность, производимом кумулятивными струйками (процесс является импульсным и нестационарным), происходит деформация поверхности и, как следствие, снижение усталостной прочности материала, выкрашивание, выбивание отдельных частиц. Начиная с этого момента интенсивность эрозии резко возрастает и существенную роль начинают играть гидродинамические факторы, определяющие разрушения в рамках теории ударной волны: вибрация, акустическое излучение

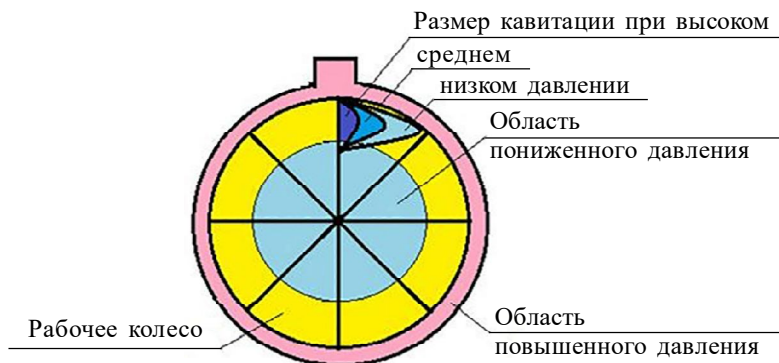


Рис. 3.9. Интерпретация эрозионных эффектов в центробежном поле



Рис. 3.10. Эффект кавитационных разрушений в центробежных устройствах

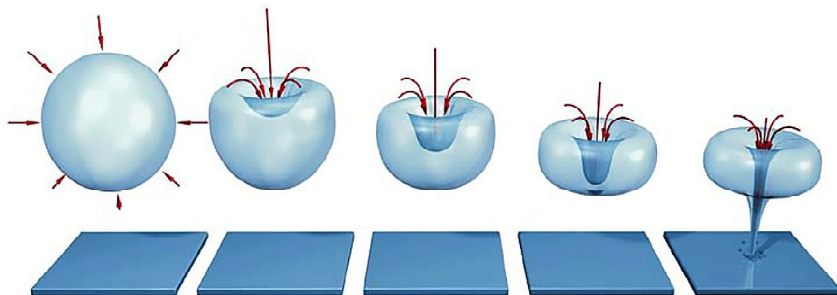


Рис. 3.11. Фазы схлопывания микропузырька

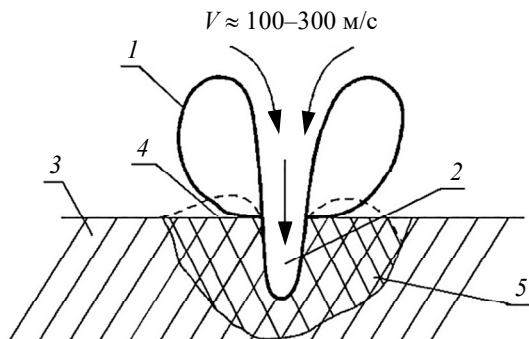


Рис. 3.12. Эрозионный механизм воздействия на материалы:

1 – коллапсирующий пузырек; 2 – кумулятивная струйка; 3 – стенка; 4 – «выдавленный» материал (стадия пластической деформации); 5 – зона пластической деформации

и в определенных случаях химические и коррозионные факторы и т. п. На начальной стадии (пластическая деформация) процесс возможно описать, решив гидродинамическую задачу проникновения с учетом прочности материала. Опыты показали, что кавитационному разрушению подвержены все материалы, даже самые прочные и твердые. В связи с этим неоднократно исследовался вопрос о том, какие характеристики материала определяют его эрозионную стойкость. Е. П. Георгиевской была предложена эмпирическая формула для определения введенного Тирувенгадамом понятия энергии деформации как параметра, характеризующего сопротивление материала эрозии:

$$S_e = (T + Y)^{\frac{\varepsilon}{2}},$$

где S_e – расчетная величина энергии деформации; T – временное сопротивление; Y – предел текучести; ε – относительное удлинение.

Энергия деформации – это, по существу, мощность поглощения энергии на единицу объема металла до момента образования излома. В значительной мере на развитие кавитационной эрозии влияют условия обтекания поверхностей: скорость, давление, градиент давления, температура. Установлено, что при фиксированном значении числа кавитации интенсивность эрозии сильно зависит

от скорости потока. Активация твердых и жидких систем, приводящая к изменению их физических и химических свойств, реакционной способности, дефектной (примесной) структуры и т. п., может быть осуществлена различными внешними воздействиями: слабыми и сильными. К таким воздействиям можно, в частности, отнести механическую, магнитную, ультразвуковую обработку, радиационное воздействие (например облучение гамма-квантами и ионными пучками), а также термообработку. Методы активации можно подразделить на методы, разрушающие образцы в целом (диспергация), и не разрушающие, а изменяющие только дефектную структуру. Исследования гидромеханической обработки воды (как достаточно сильного воздействия) показали, что последующая активность воды проявляется как в макромасштабе, так и на микроуровнях (на молекулярном и субмолекулярном уровне).

Суть гидродинамического воздействия может быть сведена к действию двух механизмов: распространению ударных волн вблизи схлопывающегося кавитационного микропузырька и ударному действию кумулятивных микроструек при несимметричном коллапсе кавитационных микропузырьков. Причем в данном контексте способ получения кавитационных микропузырьков не имеет значения. Этим основным механизмам сопутствует повышение температуры и давления вблизи пузырька, делая локальную область около него уникальным реактором для проведения различных реакций и процессов.

Рассматриваемый феномен лежит в основе специфических свойств и связанных с ними явлений, происходящих в воде, подвергнутой механическому (гидродинамическому) воздействию. Модифицированная (или, как ее называют, активированная) вода в результате гидромеханической обработки способна интенсифицировать примерно на 30 % ряд технологических процессов. Здесь под термином «активированная» вода будем иметь в виду общепринятое понятие активной среды, т. е. вещества, в котором распределение частиц (атомов, молекул, ионов) по энергетическим состояниям не является равновесным и хотя бы для одной пары уровней энергии осуществляется инверсия населенности.

Активация твердых и жидких систем, приводящая к изменению их физических и химических свойств, реакционной способности, дефектной (примесной) структуры и т. п., может быть осуществлена различными внешними воздействиями: слабыми и сильными. К таким воздействиям можно, в частности, отнести механическую, магнитную, ультразвуковую обработку, радиационное воздействие (например облучение гамма-квантами и ионными пучками), а также термообработку. Методы активации можно подразделить на методы, разрушающие образцы в целом (диспергация), и не разрушающие, а изменяющие только дефектную структуру.

Исследования гидромеханической обработки воды (как достаточно сильного воздействия) показали, что последующая активность воды проявляется как в макромасштабе, так и на микроуровнях (на молекулярном и субмолекулярном уровне).

Результаты, полученные различными авторами, указывают на то, что при симметричном схлопывании пузырька создаются высокоинтенсивные поля давлений (5–10 тыс. атм) и температур (до 2000 °С). В случае несимметричного коллапса пузырька, в частности вблизи стенки, картина схлопывания существенно меняется – схлопывание происходит с образованием высокоскоростной кумулятивной микроструйки, механизм образования которой достаточно полно описан в литературе. Здесь рассматривается случай асимметричного коллапса пузырька вдали от стенки. Микроструйки могут образовываться и вдали от стенки и ударяться одна о другую. Следует отметить, что в момент схлопывания системы пузырьков у стенки равновероятно образование струек между соседними пузырьками.

Уникальные свойства, парадоксы жидкой воды в большей степени объясняются наличием и развитостью водородных связей. В системе молекул H_2O водородная связь носит кооперативный характер, во многом определяя структуру воды при различных внешних условиях. Водородные связи примерно в 10 раз сильнее межмолекулярных взаимодействий, характерных для большинства других жидкостей. В общем случае можно сказать, что взаимодействия большого количества молекул, ансамблей молекул, организация той или иной структуры, определяющей свойства воды и соответственно

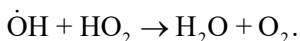
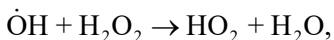
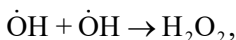
ее реакционную способность, обуславливаются коллективными силами Ван-дер-Ваальса. Приближенно закон соответственных состояний может быть выражен уравнением Ван-дер-Ваальса в виде

$$\frac{PV}{NkT} = \frac{V}{V-b} - \frac{a'N}{VkT}.$$

Силы Ван-дер-Ваальса известны как дисперсионные, дальнodelствующие. Они захватывают области больше 1000 Å и определяют устойчивость той или иной структуры, физическую сорбцию и др. Время релаксации для ряда процессов в воде при $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 10^{-11} \div 10^{-13}$ с. В связи с тем, что продолжительность конечной стадии коллапса пузырька $t = 10^{-9} \div 10^{-8}$ с, становятся возможными процессы передачи энергии и перезарядки с участием молекул воды, благородных и активных газов, а также диссоциация молекул воды. Таким образом под действием гидродинамической кавитации как сильного воздействия происходит разложение (механолиз) воды. Возбужденная молекула воды наряду с излучением и диссипацией избыточной энергии в тепло может диссоциировать:



За счет механолиза воды на H и OH в результате кавитационного воздействия происходит увеличение концентрации O_2 при протекании в процессе механохимических реакций типа



Одновременно происходит и изменение структуры воды с образованием свободных водородных связей, что обуславливает ее повышенную активность и реагентную способность. В случае водных систем активация, кроме механолиза воды, заключается в изменении степени равномерности распределения примесей по объему системы, агрегации и дезагрегации (диспергации) примесей, а также

в изменении их активного состояния. Важнейшей особенностью водных систем, в частности, является гетерогенность по примесям, которая в процессе кавитационного воздействия может существенно меняться. Под воздействием кавитации в водном растворе, содержащем инертные и активные газы, возможно существование разнообразных химических реакций.

Кавитационная обработка (в отличие, например, от омагничивания, воздействия различных полей электромагнитного происхождения и т. п.) дает устойчивые повторяющиеся результаты в получении модифицированной в процессе механолиза воды, воспроизводимые независимо от места и времени. Наряду с указанными в кавитационной полости протекают реакции трансформирования радикалов с участием химически активных газов и рекомбинации радикалов за время $t = 10^{-6} \div 10^{-7}$ с. В результате этих процессов после коллапса кавитационного пузырька в раствор переходят продукты радикального разложения молекул H_2O , обнаруженные с помощью метода спиновых ловушек, и рекомбинации радикалов, что приводит к накоплению в воде молекулярного O_2 , H_2O_2 и других соединений. Высокая скорость протекания реакций свидетельствует о том, что они происходят непосредственно в зоне схлопывания пузырька. В итоге наряду с микротурбулентным перемешиванием и активацией поверхности водных полуфабрикатов процесс механолиза воды при ее гидромеханической обработке позволяет создавать и использовать кавитационную технологию для интенсификации различных технологических процессов и служить основой для разработки новых приложений.

Механический фактор является основным в разрушении материалов, и известные гипотезы и исследования этого механизма отражают ту или иную сторону этого сложного процесса, дополняя друг друга. Однако факторы, которые принято считать второстепенными (тепловые эффекты, термо- и гидродинамические, химические и электрохимические процессы и т. п.) и сопровождающими схлопывание пузырьков, изучены в недостаточной степени. Вода, простая по своему химическому составу, обладает многообразием аномальных свойств вследствие ее структурных особенностей

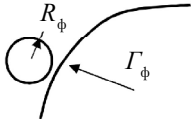
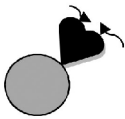
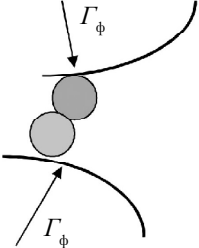
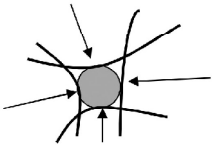
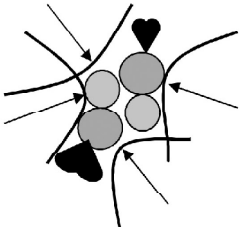
естественного характера. Основная сложность в изучении высокой структурности воды заключается в сравнимости потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия (сил кулоновского взаимодействия зарядов, водородных связей) с кинетической энергией теплового движения. В последние годы многие исследователи используют экспериментально обоснованную двухструктурную модель. Согласно этой модели вода представляет собой смесь льдоподобной и плотноупакованной (разупорядоченной) структур. Воздействие внешних факторов на структуру воды выражается в изменении параметра, характеризующего сдвиг структурного равновесия. Одним из сильных физических факторов, воздействующих на воду, является гидродинамическая кавитация, и в особенности ее пузырьковая форма, или суперкавитация с пузырьковым следом. Кинетика кавитационного воздействия заключается в следующем. При коллапсе кавитационного микропузырька в локальном объеме вблизи него и внутри образуются поля высоких давлений (до 1000 МПа) и температур (до 1–2 тыс. °С). Одновременно в жидкости генерируются волны разрежения-сжатия, а вблизи твердых границ потока образуются кумулятивные микроструйки со скоростями движения 100–500 м/с. Гидродинамической кавитации сопутствуют процессы интенсивного турбулентного перемешивания, диспергирования жидких и твердых компонентов потока, различные химические реакции, инициируемые коллапсом кавитационных микропузырьков. Таким образом, область жидкости в малой окрестности схлопывающегося микропузырька и сам пузырек являются своего рода уникальным микрореактором, в котором возможно протекание различных химических и технологических процессов.

В этой связи представляет интерес исследование метастабильных состояний воды, получаемых в результате гидродинамической кавитации. В опытах при одинаковой начальной температуре 20 °С изменялись продолжительность обработки в диапазоне 5–90 с и исходная концентрация кислорода от 20 до 110 % от равновесной. Все контролируемые параметры фиксировались непосредственно до и после обработки. Для выявления химического действия кавитации опыты проводились в воздушной среде и атмосфере

аргона, азота, гелия. Кавитационная обработка воды в атмосфере воздуха позволяет быстро увеличить концентрацию кислорода до $C_k \geq C_p$ (равновесная концентрация) даже при малой начальной концентрации кислорода C_0 (20–30 %). Быстрое кислородонасыщение в воздушной среде объясняется наличием, кроме диффузионного (за счет высокой степени сжатия парогазового содержимого кавитационного микропузырька), также и кинетического механизма насыщения воды кислородом, приводящего к ощутимой неравновесности процесса его растворения.

Рассмотрим действие кавитационных пузырьков для организации различных технологических процессов. Особое значение имеет случай диспергирования частиц, имеющих достаточно малые размеры, сопоставимые с размерами молекул или межмолекулярными расстояниями несущей фазы. Частицы таких размеров будут увлекаться движущейся жидкостью с большой легкостью, на их перемещение будет оказывать влияние механизм броуновского движения, т. е. такие тела в первом приближении будут вести себя как частицы жидкости. Вероятно, здесь основную роль в изменении движения должны играть механизмы ударного воздействия групп пузырьков при их коллективном схлопывании, а также изложенные механизмы воздействия. По-видимому, описать все возможные схемы взаимодействий схлопывающихся микропузырьков и дисперсной фазы не представляется возможным. Имеет смысл остановиться на наиболее очевидных, предполагая, что равновероятно существование множества других схем и их возможных комбинаций. В табл. 3.2 отмеченные схемы можно рассматривать как элементарные «трибологические ячейки» взаимодействия кавитационных микропузырьков и дисперсной фазы; сферическая форма частиц дисперсной фазы – только первое приближение к реальной форме, которая в общем случае произвольна. Следует отметить, что измельчение полимеров, клеток и микроорганизмов, твердофазных включений в растворах и смесях имеет в каждом конкретном случае специфические особенности, рассмотрению которых целесообразно посвятить отдельное исследование.

**Схемы силового взаимодействия ударных волн
и полидисперсной фазы в жидкости**

№ п/п	Схема	Описание
1		Взаимодействие одиночной частицы дисперсной фазы с фронтом ударной волны
2		Взаимодействие частицы с кумулятивной струйкой при несимметричном коллапсе пузырька
3		Проявляется трибомеханическое разрушение частиц из-за возникающих при контакте сил трения, качения и сдвиговых деформаций
4		Взаимодействие одиночной частицы с системой ударных волн при схлопывании групп пузырьков
5		Одновременное воздействие ударных волн и кумулятивных струек

Воздействие ультразвукового облучения на раствор полимера приводит к нескольким физическим эффектам. Среди них есть два основных – перевод запутанных полимерных цепей в линейную форму и формирование кавитационных пузырей, в которых при схлопывании выделяется энергия в виде тепла и ударных волн, что инициирует различные химические реакции, в основном за счет образования активных химических частиц – свободных радикалов [33].

Такого рода реакции были известны давно, сформировалось даже отдельное направление в науке, получившее название сонохимии. Однако до последнего времени сонохимические реакции не отличались большой селективностью – они давали целый набор продуктов, из которого затем приходилось выделять необходимые. Практическое применение сонохимических реакций поэтому было крайне ограниченным. Джеффри Мур (Jeffrey Moore) и его коллеги из университета штата Иллинойс предложили подход с использованием механофора – молекулярного фрагмента, состоящего из углеводородного циклического соединения, в котором кольцо составляют всего четыре атома углерода. Столь малое количество атомов создает напряженное состояние у углеродного кольца, и при первой возможности оно раскрывается. В качестве импульса для такого разрыва использовали ультразвук. Раскрывшееся кольцо инициирует химическую реакцию в необходимом отрезке полимерной цепи.

Специалисты видят несколько направлений развития этой работы. Одно из приложений может быть связано с полимерами, обладающими способностью к самовосстановлению после тех или иных повреждений. Та же группа ученых изобрела ранее полимеры со специальными микрокапсулами, способными полимеризоваться в определенных условиях и «залечивать» таким образом микротрещины. Теперь вместо этих микрокапсул можно будет использовать механофоры, вводимые в полимеры, находящиеся под действием механической нагрузки. Механофоры в этом случае будут инициировать аналогичные реакции полимеризации с восстановлением свойств полимеров. Другое перспективное направление – сонохимический крекинг углеводородов [34].

Как сообщил журнал *Nature*, сотрудники Иллинойского университета (г. Урбана-Шампэйн) Кен Суслик (Ken Suslik) и Дэвид Флэнниган (David Flannigan) сумели достичь сонолюминисценции с необычно яркими вспышками света – настолько яркими, что они хорошо видны невооруженным глазом. Измерения, проведенные американскими химиками, показали, что температура в пузырьках достигает 15 тыс. °С – что в несколько раз выше, чем на поверхности Солнца. На приведенном снимке (рис. 3.13) облако пузырьков газа освещается собственным свечением образующейся в них под воздействием ультразвука плазмы. «Никому прежде не удавалось измерить температуру внутри схлопывающегося пузырька», – комментирует суть открытия г-н Суслик [35]. Возможно, тем самым подтверждена научная обоснованность теории «холодного термояда». В 2002 г. группа ученых из Ок-Риджской лаборатории (США) под руководством Рузи Талейархана (Rusi Taleyarkhan) заявила, что им удалось получить в пузырьках газа, буквально «на лабораторном столе», в нормальных условиях, реакцию ядерного синтеза – вожденную мечту энергетиков. Открытие встретило мощное противодействие в научном сообществе. Среди скептиков был и сам Кен Суслик, утверждавший, что возможность «пузырькового синтеза» еще следует доказать. Его итоговое резюме сводится к следующему: «Наши результаты не являются ни подтверждением, ни опровержением заявлений Талейархана о протекании реакции синтеза, – отметил он, подчеркнув при этом, что обязательным условием протекания реакции ядерного синтеза является наличие плазмы. – В статье впервые со всей определенностью показано, что в данном процессе образование плазмы возможно» [36].

Ученые воздействовали ультразвуковыми волнами частотой от 20 кГц до 40 кГц, находящимися за пределами чувствительности слуха человека, на концентрированную серную кислоту, содержащую газ аргон. Звуковые волны приводили к образованию в жидкости областей, в которых давление менялось с высокого на низкое с высокой частотой. В результате этого микроскопические пузырьки газа то увеличивались в размерах, то «схлопывались». При этом скорость изменения давления была столь высока, что пузырьки

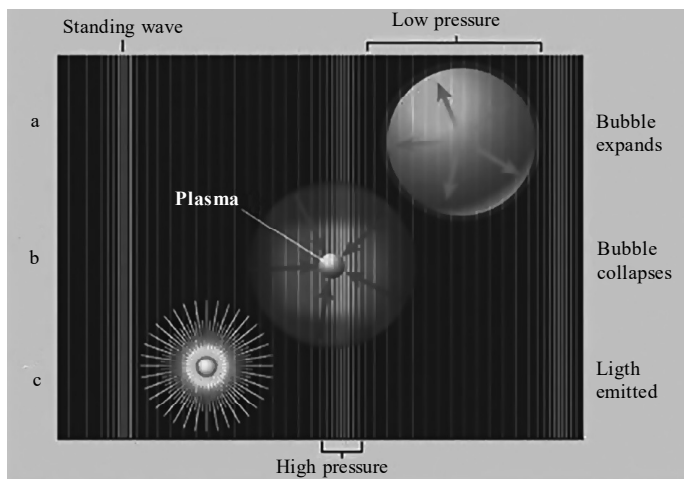


Рис. 3.13. Иллюстрация представлений о «холодном термояде»

буквально «взрывались» под воздействием так называемой акустической кавитации, в результате чего вещество в микроскопической области нагревалось до сверхвысоких температур. Вещество ионизировалось, а при возвращении в исходное состояние накопленная энергия высвобождалась в виде вспышки света. Признаком наличия плазмы стало бы обнаружение наличия ионизированных молекул кислорода. Простой нагрев вещества привел бы сначала к разрыву связей между атомами в молекуле, и лишь затем – к их ионизации. Именно такие ионы и были обнаружены – Суслик и Фланниган утверждают, что образоваться они могли лишь при соударении с высоко энергетичными электронами или другими ионами в горячем плазменном ядре. Неудача предыдущих экспериментов с измерениями сонолюминисценции, вызванной акустической кавитацией, была связана с тем, что они проводились в воде, и львиная доля энергии поглощалась молекулами водяных паров. Серная кислота, использованная Сусликом и Фланниганом, намного менее летуча, чем вода, вследствие чего газовые пузырьки состояли практически из одного аргона с малой примесью молекул кислоты. А поскольку аргон существует в атомарном состоянии, энергия не расходовалась

на разрыв этих связей либо возбуждение колебаний. В результате оказалось, что пузырьки газа в серной кислоте под воздействием сонолюминисценции вызывают свечение в 2700 раз более интенсивное, чем пузырьки в воде. Это позволило провести измерения температуры в пузырьках с намного более высокой точностью, чем прежде.

«Эксперименты Фланнигана и Суслика знаменуют чрезвычайно важный этап исследований, поскольку им впервые удалось провести непосредственное исследование температуры схлопывающихся газовых пузырьков а также идентифицировать состояние материи в них», – прокомментировал результат Детлеф Лозе (Detlef Lohse) [37], сотрудник голландского университета Твенте в г. Эншед.

Библиографические ссылки

1. *Промтов М. А.* Машины и аппараты с импульсными энергетическими воздействиями на обрабатываемые вещества : учеб. пособие. М. : Изд-во Машиностроение-1, 2004.
2. *Кондратев А. Н.* Три режима движения жидкости – турбулентный, ламинарный и кавитация // Актуальные проблемы современной науки : 2-я Международная научная конференция студентов и молодых ученых. Самара, 2001. С. 200.
3. *Carey Lea M.* The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and J. of Science, 1894. Vol. 37 (228).
4. *Ostwald W.* Die chemische Literatur und die Organisation der Wissenschaft. Leipzig, 1919.
5. *Heinicke G.* Chem. Prum. 1975. Nr 25 (10).
6. *Болдырев В. В.* Фундаментальные исследования химической науки. Новосибирск : Наука, 1977.
7. *Болдырев В. В.* Научные основы приготовления катализаторов. Новосибирск : Наука, 1984.
8. *Аввакумов Е. Г.* Механохимические методы активации химических процессов. Новосибирск : Наука, 1986.
9. *Болдырев В. В.* Механохимическая активация при реакциях твердых тел. Киев : Наукова думка, 1986.
10. *Боуден Ф. П.,* Тейлор А. Трение и смазка твердых тел. М. : Машгиз, 1960.

11. *Bowden F. P., Thomas F. R. S. and P. H.* Proc. Roy. Soc. A 223. Vol. 29.
12. *Bowden F. P., Person P. A.* Proc. Roy. Soc. A 260. Vol. 433.
13. *Болдырев В. В., Ляхов Н. З., Чупахин А. П.* Химия твердого тела. М. : Знание, 1982.
14. *Болдырев В. В.* Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск : Наука, 1983.
15. *Беляев С. М., Мартышев Ю. Н., Юшин Ю. Е.* Активная поверхность твердых тел. М. : Изд-во АН СССР, 1976.
16. *Weichert R.* Untersuchungen zur Temperatur an der Bruchspitze, Karlsruhe, Inst. Verfahrenstechnik, 1976.
17. Механохимический синтез в неорганической химии : сб. науч. тр. Новосибирск : Наука, 1996.
18. *Дудышев В. Д.* Методы преобразования энергии электрогидравлического удара и кавитации жидкости в тепло и иные виды энергии [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ntpo.com/izobreteniya-dudysheva/6850-metody-preobrazovaniya-energii-elektrogidravlicheskogo-udara-i-kavitacii-zhidkosti-v-teplo-i-inye-vidy-energii.html> (дата обращения: 10.04.2015).
19. *Brennen C. E.* Cavitation and bubble dynamics. New York : Oxford University Press, 1995.
20. Ультразвуковые multifunctional и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве / В. Н. Хмелев, Г. В. Леонов, Р. В. Барсуков, С. Н. Цыганок, А. В. Шалунов. Бийск : Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2007.
21. Мощные ультразвуковые поля / под ред. Л. Д. Розенберга. М. : Наука, 1968.
22. *Гуняев Г. М. и др.* Влияние ультразвуковой обработки на прочностные свойства композиционных полимерных материалов // Пластические массы. 2003. №10. С. 15–16.
23. *Пивоварова Н. А. и др.* О свойствах и строении нефтяных дисперсных систем // Вестн. Алтай. гос. техн. ун-та. 2008. № 6.
24. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учебник для вузов. М. : Химия, 1988.
25. Influence of ultrasonic treatment on the characteristics of epoxy resin and the interfacial property of its carbon fiber composites / Y. D. Huang, L. Liu, J. H. Qiu, L. Shao // Composit. Sci. Techn. 2002. Vol. 62.
26. Ускорение процессов в жидкостях / ООО «Александр-Плюс» [Электронный ресурс]. URL: http://www.alexplus.ru/Ускорение_процессов_в_жидкостях.html (дата обращения: 15.10.2013).

27. Эльпинер И. Е. Ультразвук. Физико-химическое и биологическое действие. М. : Гос. изд-во физ.-мат. лит. 1963.

28. Ultrasonic Removal of Air Bubbles from Epoxy Resin / Industrial Sonomechanics [Электронный ресурс]. URL: http://shelf3d.com/Videos/23nsW2yAl_o# (дата обращения: 29.10.2013).

29. Прозоровский А. С., Литвинова Т. П. Ультразвук и его применение в фармацевтической практике. М. : Наука, 1960.

30. Хмелев В. Н. и др. Исследование влияния кавитирующих сред на работу электронного генератора ультразвуковых аппаратов // Измерения, автоматизация и моделирование в промышленных и научных исследованиях : межвуз. сб. / под. ред. Г. В. Леонова. Бийск, 2003. С. 216–226.

31. Обзорная статья о применении кавитаторов [Электронный ресурс]. URL: <http://est-m.ru/potrebitelyam/17-o-primenenii-kavitatorov.html> (дата обращения : 12.09.2017).

31. Кулагин В. А., Грищенко Т. П. Гидрогазодинамика : электрон. учеб. пособие [Электронный ресурс]. Красноярск : ИПКСФУ, 2009. – (Гидрогазодинамика : УМКД № 1555/977–2008 / рук. творч. коллектива В. А. Кулагин). – 1 электрон. опт. диск (DVD). – Систем. требования: *IntelPentium* (или аналогичный процессор других производителей) 1 ГГц ;

32. Ультразвук становится мощным оружием химиков [Электронный ресурс]. URL: http://zoom.cnews.ru/rnd/news/top/ultrazvuk_stanovitsya_moshchnym_oruzhiem_himikov/print (дата обращения : 12.09.2017).

33. Кулагин В. А., Грищенко Е. П. Гидрогазодинамика : электрон. учеб. пособие. Электрон. дан. (6 Мб). Красноярск : ИПКСФУ, 2009.

34. Repaint_757 CNews Conferences : круглый стол. Российский рынок CRM: тренды 2015. 21. 05. 2015 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.cnews.ru/news/top/index.shtml?2005/03/03/175481> (дата обращения: 10.05.2017).

35. Экономика и мы [Электронный ресурс]. URL: <http://economic-sandwe.com/EDE423DAC960140D/> (дата обращения: 15.07.2017).

36. Термояд на столе: интервью Роберта Нигматулина [Электронный ресурс]. URL: <https://indicator.ru/article/2016/11/21/intervyu-nigmatulina/> (дата обращения: 25. 08.2017).

37. Холодный термояд: важнейший прорыв [Электронный ресурс]. URL: http://www.cnews.ru/news/top/holodnyj_termoyad_vazhnejshij_proryv/ (дата обращения: 25.08.2017).

Глава 4

МИКРОВОЛНОВЫЕ ПОЛЯ В ПРИЛОЖЕНИИ К ТЕХНОЛОГИЯМ

Бурное развитие естественных наук, опирающееся прежде всего на существенное расширение технических возможностей проведения исследований, которое наблюдается в последние десятилетия, а также тесное переплетение достижений химии, физики, биологии и других областей естествознания привели к тому, что во второй половине XX в. появились такие новые области химии, как лазерная химия, плазмохимия, фотохимия, химия высоких давлений, механохимия. В последние 20 лет к ним присоединилась и микроволновая химия.

Микроволновая химия возникла на стыке физики и химии. Она включает химические превращения с участием твердых диэлектриков и жидкостей, связанные с использованием энергии микроволнового поля или, как было принято говорить ранее, сверхвысокочастотного поля, т. е. СВЧ-излучения. Было обнаружено, что микроволновое (МВ) излучение способно в десятки и сотни раз ускорять многие химические реакции, вызывать быстрый объемный нагрев жидких и твердых образцов, эффективно (быстро и полностью) удалять влагу из твердых, в том числе и высокопористых препаратов, модифицировать свойства различных сорбентов.

В современной истории науки и техники микроволновое воздействие прошло необычный путь – от оборонной промышленности, минуя другие отрасли хозяйства, в бытовую технику, лишь затем – в науку и промышленность. В 1946 г. доктор Перси Спенсер, работающий в области создания радарных установок, случайно заметил, что при включении магнетрона конфета в его кармане расплавилась. Продолжая эксперименты, он обнаружил, что кукурузные зерна вблизи работающего магнетрона быстро превращаются в попкорн, а сырое яйцо взрывается. Он сделал вывод, что эти явления можно использовать для быстрого приготовления пищи,

и вскоре была разработана первая микроволновая печь, что в дальнейшем произвело революцию в кулинарии и привело к быстрому развитию бытовых микроволновых печей.

Спенсеру принадлежит патент на создание первой микроволновой печи, предназначенной для приготовления пищи. Производство крупногабаритных микроволновок было начато в США в 1949 г. В 1962 г. японская фирма Sharp приступила к массовому производству печей бытового назначения. В настоящее время интенсификация под воздействием микроволнового излучения применяется во многих промышленных процессах: сушка пищевых продуктов, сушка и склеивание древесины, производство фарфоровых и фаянсовых изделий, строительство, разработка нефтяных месторождений и т. д. Если в микроволновой печи можно быстро нагревать пищу, то почему не использовать этот нагрев для проведения химических реакций? Первые работы в данной области были проведены в 1986 г. В частности, было показано, что гидролиз бензамида проходит в микроволновой печи гораздо быстрее и с лучшим выходом, чем при обычном нагревании смеси с обратным холодильником. После химики стали использовать бытовые микроволновые печи, модифицируя их для проведения химических процессов. Бытовые микроволновки не предназначены для проведения химических реакций. Отсутствие контроля за такими важными для химика параметрами, как температура и давление реакционной смеси, неоднородность поля, непригодность к ведению химических экспериментов, приводит к невоспроизводимым результатам, выбросам, воспламенению растворителей, а то и к взрывам.

Спрос химиков на подходящее микроволновое оборудование не остался без предложений. Производством микроволновых печей, предназначенных для проведения химических реакций, сейчас активно занимаются компании CEM Corporation, США; Biotage, Швеция; Anton Paar, Австрия; Milestone, Италия. Они поставляют на рынок различные модели, широко используемые в современных научных и производственных лабораториях. По сравнению с бытовыми микроволновыми печами, лабораторные их варианты обеспечивают возможность контроля температуры, давления реакцион-

ной смеси и мощности используемого излучения, создают однородное и стабильное поле и обладают системами перемешивания (рис. 4.1). Это обеспечивает возможность очень равномерного нагрева реакционных смесей. Быстрый нагрев и системы быстрого охлаждения по окончании реакции позволяют контролировать время нагрева, что приводит к получению более воспроизводимых результатов. Большое внимание уделено безопасности оборудования.

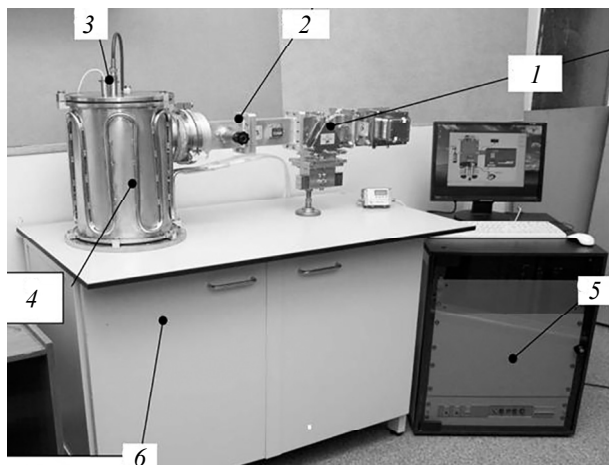


Рис. 4.1. Вариант исследовательской микроволновой установки:

1 – магнетрон с измерителем мощности; 2 – тюнер настройки; 3 – головка пирометра; 4 – резонатор; 5 – шкаф управления; 6 – шкаф настройки резонатора

Объемный, а не только поверхностный нагрев (как это происходит при обычном тепловом воздействии) облучаемых образцов – важная особенность воздействия МВ-поля. Если контейнер для образца изготовлен из материала, практически не поглощающего МВ-излучение, то под действием МВ-поля может происходить быстрый подъем температуры по всему объему содержащегося в контейнере материала. В результате возникает значительное ускорение различных химических процессов (органические реакции, процессы разложения, спекания). Кроме того, при МВ-облучении

водных суспензий твердых материалов (например, при кислотном вскрытии образцов руд и минералов) наблюдается резкое возрастание скорости растворения не только из-за роста температуры, но и за счет усиления конвекционных потоков в растворе, а также действия некоторых других факторов.

Заметное поглощение МВ-излучения наблюдается при облучении многих жидкостей и растворов, особенно сильное – в случае воды и водных растворов. Взаимодействие МВ-излучения с твердыми образцами может сопровождаться его отражением, поглощением и прохождением через объем образца без ослабления (рис. 4.2).

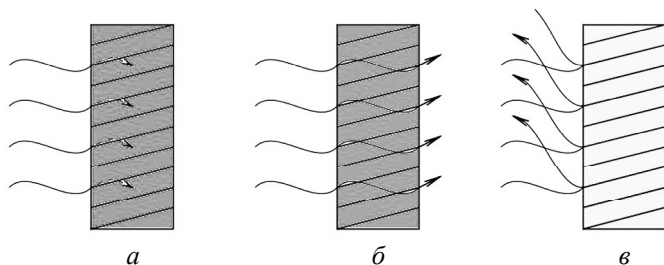


Рис. 4.2. Типы взаимодействия МВ-поля с веществами:

a – Absorption; *б* – Transmission; *в* – Reflexion

Твердые материалы по характеру взаимодействия с МВ-излучением можно разделить на три группы. К первой относятся металлы, гладкая поверхность которых полностью отражает МВ-излучение. При этом металл не нагревается, так как потеря энергии микроволнового излучения в его объеме практически нет. Если же поверхность металла шероховата, то МВ-излучение способно вызывать на таких поверхностях дуговой разряд.

Ко второй группе принадлежат диэлектрики, пропускающие МВ-излучение через свой объем практически неизменным: плавленый кварц, различные стекла, фарфор и фаянс, полиэтилен, полистирол и фторопласты (тефлон и др.).

Наконец, третья группа – диэлектрики, при прохождении через объем которых происходит поглощение МВ-излучения, сопровождающееся, в частности, разогревом образцов. На практике

для МВ-нагрева часто используют смеси, содержащие вещества, слабо и сильно поглощающие МВ-излучение. Меняя состав таких смесей, удастся регулировать максимальную температуру нагрева смеси и состав образующихся продуктов реакций.

Диапазон длин волн микроволнового излучения лежит между длинами волн инфракрасного света и радиоволнами. Бытовые и промышленные микроволновые печи работают на частоте 2,45 ГГц. Эта частота была выбрана для кухонных печей как оптимальная по скорости нагрева воды, которой больше всего содержится в продуктах питания и остается неизменной во всех печах, чтобы избежать интерференции с радарными и телекоммуникационными системами [1]. Применение технологий контролируемого микроволнового нагрева дает следующие преимущества:

- существенное сокращение времени реакции, зачастую увеличение выхода и чистоты продукта;
- возможность выбора растворителя, не ориентируясь на температуру их кипения, не только значительно расширяет круг возможных растворителей, но и позволяет проводить реакции в растворителях с разными свойствами, но при одной температуре;
- полярность растворителя можно регулировать добавлением небольших количеств ионных жидкостей;
- высокий уровень контроля за реакционными параметрами повышает воспроизводимость процессов (сохраняются выход и чистота продукта);
- при тестировании новых идей можно быстро получить ответ, работает идея или нет;
- возможность четко задавать температуру и время реакции, быстрота экспериментов облегчает процесс оптимизации условий реакции;
- автоматизация синтеза увеличивает производительность.

Экскурс в историю вопроса и его постановка в современных условиях

С окончанием холодной войны многие направления отечественной оборонной отрасли оказались невостребованными, пострадала

в том числе советская радиоэлектроника. Для радиолокации и систем противоракетной обороны в СССР были созданы самые мощные и совершенные генераторы сверхвысоких частот (СВЧ). Подобные генераторы разрабатывались также академическими организациями для применения в ускорителях заряженных частиц и установках управляемого ядерного синтеза. По мощности и коэффициенту полезного действия советские источники СВЧ существенно опережали зарубежные, в том числе и американские. В настоящее время эти разработки оказались замороженными, хотя еще частично сохранились уникальные технологии и производственные мощности, а также высококвалифицированные специалисты с их опытом и знаниями. Для сохранения существующего задела и кадров важно найти новые области применения в прошлом закрытой радиоэлектроники с тем, чтобы Россия могла занять лидирующие позиции в этой области. Одним из возможных новых применений мощной радиоэлектронной техники может стать горная промышленность, где созданные оборонными и академическими предприятиями генераторы СВЧ и сопутствующая аппаратура могут быть переориентированы для добычи, измельчения и обогащения горных пород. Значительный научный задел в этом направлении в ряде горных институтов страны был сделан еще до 1990 г., когда велись интенсивные исследования по управлению свойствами горных пород с помощью различных физических воздействий [2].

В настоящее время за основу при формировании современной стратегической программы исследований технологической платформы «СВЧ-технологии» приняты составляющие:

- стратегии развития электронной промышленности России на период до 2025 г.;
- концепции долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации на период до 2020 г.;
- основы политики Российской Федерации в области развития науки и технологий на период до 2020 г. и дальнейшую перспективу;
- основы политики Российской Федерации в области развития электронной компонентной базы на период до 2010 г. и дальнейшую перспективу;

• Государственные программы вооружения на период до 2020 г., а также результаты фундаментальных, прикладных и прогнозных исследований, результаты реализации и планы выполнения НИОКР и капитального строительства в рамках федеральных целевых программ «Развитие электронной компонентной базы и радиоэлектроники» на 2008–2015 гг., «Развитие оборонно-промышленного комплекса Российской Федерации на 2011–2020 гг.», комплексных целевых программ развития СВЧ-электроники для обеспечения перспективных и существующих систем вооружения и военной техники, радиоэлектронной аппаратуры двойного и гражданского (общепромышленного) применения, достигнутый к настоящему времени и планируемый на программный период технический уровень изделий отечественной СВЧ-электроники и научно-технический и производственно-технологический уровень предприятий СВЧ-подотрасли, входящих в Холдинг ОАО «Российская электроника», а также предприятий и организаций СВЧ-подотрасли, являющихся стратегическими партнерами Холдинга (в первую очередь, это организации Российской академии наук и предприятия оборонного промышленного комплекса, разрабатывающие и серийно производящие СВЧ-устройства и компоненты). Кроме того, использованы сведения о достигнутом к настоящему времени и планируемом на программный период техническом уровне отечественных высокоскоростных и телекоммуникационных технологий, технологий создания средств связи и цифрового телевидения, а также о научно-техническом и производственно-технологическом уровне отечественных предприятий подотрасли [3].

В России, как и за рубежом, технологии создания изделий СВЧ-электроники отнесены к критичным технологиям, которые во многом определяют облик и тактико-технические характеристики образцов радиоэлектронного вооружения и военной техники. Одним из ключевых направлений развития отечественной СВЧ-электроники, при сохранении ведущей роли военной СВЧ-электроники, должна рассматриваться диверсификация структуры производимых электронных СВЧ-компонентов с ориентацией на рынок радиоэлектронной аппаратуры двойного и сугубо гражданского применения.

Изделия СВЧ-электроники включают широкий спектр различных групп приборов, отличающихся по назначению, физическому принципу действия, конструкции и технологии изготовления. Это электровакуумные приборы СВЧ – ЭВП СВЧ (магнетроны, усилители М-типа, лампы бегущей и обратной волны, клистроны, клистроды, гироприборы); твердотельные приборы СВЧ в дискретном, монолитном, гибридном и гибридно-монолитном исполнении (СВЧ-транзисторы и диоды, малошумящие СВЧ-усилители, усилители СВЧ-мощности, генераторы, синтезаторы частот, фазовращатели, аттенюаторы, переключатели, модуляторы, преобразователи частот – умножители, делители, смесители: модули СВЧ приемные, передающие, приемо-передающие); ферритовые приборы СВЧ (вентили, фазовращатели, фильтры, циркуляторы и пр.); комплексированные изделия СВЧ (электровакуумные, твердотельные и вакуумно-твердотельные, с применением в своем составе ЭВП СВЧ, твердотельных дискретных приборов и модулей СВЧ, ферритовых приборов СВЧ, изделий силовой и микроэлектроники). Отдельным сегментом выделяются законченные радиоэлектронные устройства, функционирующие в СВЧ- и КВЧ-диапазонах.

Развитие СВЧ-технологий обусловлено прежде всего развитием радиоэлектронных устройств как конечного продукта, предлагаемого потребителям. Именно радиоэлектроника является движущей силой, задает темп развития и требуемые технические характеристики СВЧ-приборов и устройств, поскольку основные ТТХ радиоэлектронной аппаратуры различного функционального предназначения (требуемые дальность, точность и т. д.) четко пересчитываются по известным соотношениям в электрические параметры СВЧ-приборов и устройств (выходная мощность, коэффициент шума, полоса частот и пр.). Для реализации требуемых характеристик РЭА и, соответственно, требуемых электрических и эксплуатационных характеристик СВЧ-приборов и устройств разрабатываются новые конструкции, материалы и технологии СВЧ-электроники, а не наоборот.

Совершенно очевидно, что столь высокий прогнозный потенциал в специфической области, ориентированной изначально на ре-

шение оборонных задач, не может быть реализован в широких масштабах отраслей народнохозяйственного назначения без адекватного понимания возможностей направления профильных специалистов.

Физическая сторона вопроса

Радиочастотный и микроволновый процессы взаимодействия с материалами можно рассматривать «эндогенными» или «объемными» способами нагрева. Это означает, что энергия нагрева не передается внутрь продукта через поверхность от наружного источника нагрева – так как это обычно происходит при нагреве благодаря теплопроводности, конвекции и излучению, а генерируется непосредственно своей массой, благодаря преобразованию энергии электромагнитного поля осциллятора, работающего на подходящей частоте, в тепловую энергию. Процессы нагрева при радиочастотном и микроволновом способе похожи и одинаково эффективны во многих областях применения. В тех случаях, где продукт и/или процесс не подходит для использования в радиочастотном спектре технологии, микроволновая технология может быть реальной альтернативой традиционному методу нагрева.

Радиочастоты имеют рабочие частоты в диапазоне от десятков мегагерц. Частота, которая обычно используется в промышленном оборудовании, – 27 МГц, соответствует длине волны 11 м. Микроволны имеют частоты в диапазоне от тысяч мегагерц (гигагерц). Наиболее часто рабочей частотой МВ-оборудования для домашнего или промышленного использования является частота 2450 МГц, что соответствует длине волны около 12 см. Электромагнитные волны могут проникать сквозь плотный материал на глубину до 1/10 от их длины волны. Это означает, что радиочастоты могут легко и равномерно нагреть продукт, размеры которого находятся в пределах метра, микроволны – проникнуть только на небольшую глубину (слой), в пределах сантиметров. Возможность нагрева больших продуктов с помощью микроволн зависит, в конечном счете, от возможности передачи тепла от наружных слоев продукта к внутренним слоям, что является типичным механизмом проводимости

и конвекции в конвекционных системах нагрева. Чтобы выйти за пределы ограничения проникающей способности микроволн и, следовательно, невозможности быстрого и равномерного нагрева продукта, размеры которого больше, чем несколько сантиметров, часто используется более низкая рабочая частота, обычно 896 МГц или 915 МГц (длина волны при этом около 33 см и проникающая способность несколько сантиметров), что, однако, может быть использовано только в нескольких странах (например, в Великобритании) или только после получения специального разрешения, так как использование данных частот большей частью не соответствует большинству международных стандартов.

Энергия радиочастотных и микроволновых полей поглощается различными продуктами как следствие «диэлектрических потерь», происходящих внутри них. Каждый материал имеет свой коэффициент диэлектрических потерь, который зависит от химических, физических и морфологических характеристик, а также имеет различные значения по отношению к вышеуказанным характеристикам и к чистоте материала. На более высоких частотах, типичных для микроволновых процессов, разница коэффициентов потерь для различных продуктов (или различных этапов/материалов, формирующих продукт) обычно намного меньше, чем на более низких частотах, что типично для радиоволн.

Это означает, что радиочастоты намного более избирательны при нагреве продуктов с различными химическими, физическими, морфологическими свойствами, что дает возможность легче контролировать термическую обработку различных материалов. Эти характеристики полезны при сушке, так как коэффициент диэлектрических потерь воды (особенно если она содержит виды ионов, даже в небольшом количестве) намного выше, чем в одной из всех возможных субстратов, в которых она может быть найдена (текстильные волокна, пищевые продукты, дерево и т. д.). Радиочастота может быть поглощена влажным материалом, высушенном избирательным образом, получается процесс сушки, который будет коротким, эффективным и с высоким качеством результатов, принимая во внимание, что субстрат будет применен в обработке (передаче энергии) не прямо и, таким образом, предельным способом.

Подобная избирательность не может быть получена с помощью микроволн, и поэтому подавляющее большинство промышленного оборудования для сушки, работающего в различных областях промышленности, использует радиочастотную технологию. Применение сушки с помощью микроволн имеет ряд ограничений, обычно в лабораторных измерениях или экспериментальном оборудовании, и требует сочетания с другими технологиями, такими как циркуляция теплого воздуха, вакуум и т. д.

С другой стороны, существуют некоторые области применения, где необходимо нагревать продукты, состоящие из различных материалов/фаз, имеющих различные коэффициенты диэлектрических потерь (пастеризация или приготовление готовых блюд). В этих случаях селективность радиочастот является недостатком, делая их использование неудобным или невозможным, в то время как микроволны могут быть эффективно использованы как реальная альтернатива (часто, единственная) обычным методам тепловой обработки. Электромагнитный спектр в самом широком диапазоне представлен на рис. 4.3.

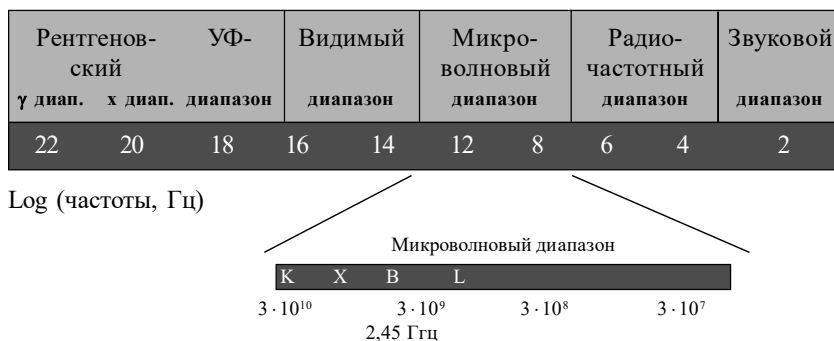


Рис. 4.3. Положение микроволнового диапазона в общем электромагнитном спектре

Типичные характеристики СВЧ-поля микроволнового диапазона и его интерпретация представлены на рис. 4.4.

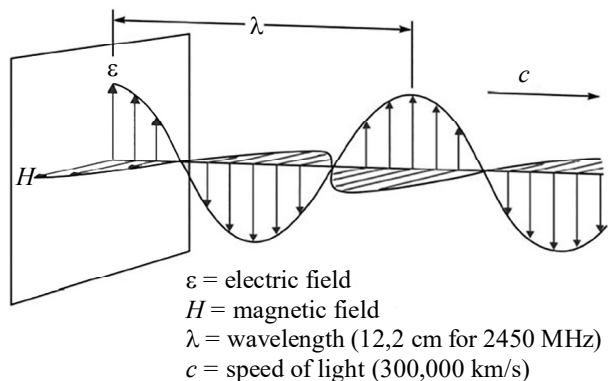


Рис. 4.4. Электромагнитные составляющие микроволнового излучения

При воздействии электрического поля на любое вещество в последнем наблюдается рассеяние некоторого количества электрической энергии, превращающейся в тепловую. Как правило, потери пропорциональны квадрату напряженности поля. В диэлектрике, помещенном в переменное синусоидальное электрическое поле с напряженностью E и угловой частотой ω , возникают электрические токи двух видов: ток смещения и ток проводимости. В настоящее время теория микроволнового нагрева достаточно хорошо разработана, при этом показано, что существуют два основных механизма трансформации веществом микроволнового поля в тепловую энергию: выделение теплоты вследствие диэлектрических потерь при поляризации и выделение джоулевой теплоты при протекании в веществе наведенных токов. При наложении внешнего электромагнитного поля в веществе происходит поляризация зарядов. Поляризованность P характеризует интенсивность поляризации диэлектрика, такого состояния вещества, при котором его элементарный объем приобретает электрический момент:

$$P = nql, \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}, \quad (4.1)$$

где q – величина заряда одного диполя, Кл; l – расстояние между центрами положительного и отрицательного заряда, м; n – число диполей в 1 м^3 совпадает по значению с поверхностной плотностью зарядов, возникающих на поверхности диэлектрика.

Поляризация в электрическом поле – это процесс смещения связанных зарядов на ограниченное расстояние или поворот диполей под действием внешнего электрического поля. В зависимости от вида заряда и расстояния, на которое он способен перемещаться, различают электронную, ионную, дипольную (ориентационную), миграционную поляризацию. Если диэлектрик находится между обкладками конденсатора, то вследствие поляризации заряд конденсатора увеличивается в ε раз при том же значении электрического напряжения U . Величина ε называется относительной диэлектрической проницаемостью и представляет собой отношение суммарного заряда Q конденсатора с диэлектриком к заряду Q_0 того же конденсатора, между электродами которого находится вакуум

$$\varepsilon = \frac{Q}{Q_0} = \frac{Q_0 + Q_d}{Q_0} = 1 + \frac{Q_d}{Q_0}, \quad (4.2)$$

где Q_d – заряд конденсатора, обусловленный поляризацией диэлектрика.

Общую величину поляризации (P) можно выразить как сумму вкладов электронной (P_e), атомной (P_a), дипольной (P_d) и поверхностной поляризации (P_i), связанной с возникновением зарядов на поверхностях раздела:

$$P = P_e + P_a + P_d + P_i.$$

Поляризация определяет величины действительной (ε') и мнимой (ε'') составляющих диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'', \quad (4.3)$$

где ε – комплексная диэлектрическая проницаемость вещества.

При этом мерой способности вещества трансформировать поглощенную за счет поляризации энергию электромагнитного поля в тепловую является величина тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}(\delta)$, представляющая собой тангенс угла между действительной и мнимой составляющими диэлектрической проницаемости. Фактически данная величина характеризует разность фаз между изменением напряженности прикладываемого электромагнитного поля и величиной поляризации вещества. Следует отметить,

что величина диэлектрических потерь зависит от интенсивности и частоты электромагнитного поля, а также от температуры. Электронная и атомная поляризация происходят с частотой, соответствующей видимой и инфракрасной части спектра соответственно. Таким образом, электроны и атомы реагируют слишком быстро и находятся в фазе с налагаемым микроволновым полем. В результате $\operatorname{tg}(\delta)$ равен нулю и выделения теплоты вследствие поляризации атомов и ионов микроволновым полем не происходит. Основной вклад в микроволновое нагревание диэлектрических материалов вносят потери при поляризации диполей. Взаимодействие микроволнового поля с диполями диэлектрических материалов протекает по трем основным механизмам:

- искажение электронного облака отдельных атомов. В общем случае электронная оболочка атомов с большим количеством электронов (с высоким атомным номером) легче деформируется (атомы легче поляризуются).

- выстраивание вдоль силовых линий поля молекул или элементов структуры, имеющих постоянный дипольный момент;

- деформация (изменение углов и длин связей) молекул – как обладающих, так и не обладающих дипольным моментом – под воздействием микроволнового поля.

В отсутствие внешнего электромагнитного поля диполи полностью разупорядочены, и поляризация решетки равна нулю. В постоянном поле диполи выстраиваются вдоль силовых линий поля, и в идеальном случае достигается максимальная поляризация. В реальном веществе при наложении постоянного или переменного электромагнитного поля диполи могут вращаться, однако их вращение затруднено взаимодействием с соседними элементами структуры и тепловым движением. С ростом частоты электромагнитного поля вращение диполей перестает успевать за сменой направления силовых линий, и процесс поляризации вещества перестает находиться в фазе с электромагнитным полем. В подобном случае поляризация дает вклад в мнимую составляющую диэлектрической проницаемости вещества. Зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости от произведения частоты электромагнитного поля на время релаксации диэлектри-

ка представлены на рис. 4.5. Время релаксации τ представляет собой промежуток времени, за который система возвращается в равновесное состояние после снятия электромагнитного поля.

Время релаксации определяется прежде всего химической природой вещества, и от него существенно зависят частотные и температурные зависимости мнимой и действительной составляющих диэлектрической проницаемости. Для воды при комнатной температуре τ составляет $5 \cdot 10^{-11}$ с, таким образом, максимальную поглощающую способность вода проявляет на длине волны микроволнового излучения, равной 1 см. Полоса поглощения воды весьма широка (рис. 4.6). Характерной особенностью описанной выше модели является то, что интенсивность поглощения электромагнитного излучения полярными жидкостями (например, водой) падает как в области высоких, так и в области низких частот, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

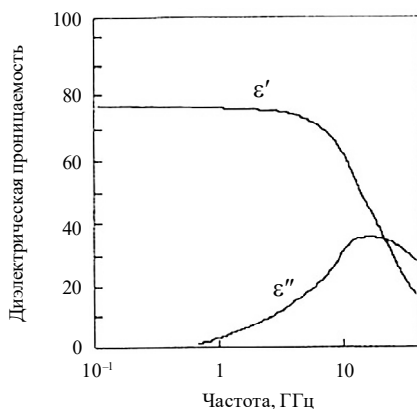


Рис. 4.5. Соотношение мнимой и действительной составляющих диэлектрической проницаемости от частоты для воды

Принято долю исходной энергии МВ-излучения, поглощенную образцом и пошедшую на его разогрев, обозначать термином «потери» и называть коэффициентом потерь ε'' к диэлектрической постоянной ε' облучаемого материала — это коэффициент рассеяния или тангенс потерь $\operatorname{tg} \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$.

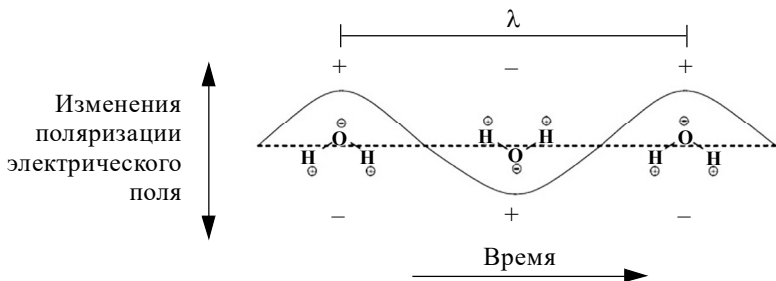


Рис. 4.6. Ориентация диполей воды в микроволновом поле

Вторым основным механизмом трансформации энергии микроволнового поля в тепловую энергию является выделение в веществе теплоты при протекании наведенных токов по закону Джоуля – Ленца. Рассмотрим вещество, характеризующееся электронной проводимостью σ_e , ионной проводимостью σ_i и комплексной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon' + i\varepsilon''$. При наложении внешнего электромагнитного поля E в веществе возникает ток (рис. 4.7):

$$E = e^{i\omega t}. \quad (4.4)$$

В соответствии с уравнениями Максвелла плотность тока равна:

$$j = [\sigma_e + \sigma_i + i\omega\varepsilon_0(\varepsilon' + i\varepsilon'')]E = i\omega\varepsilon_0\varepsilon'E + \omega\varepsilon_0\varepsilon'\text{tg}(\delta)E, \quad (4.5)$$

где

$$\text{tg } \delta = \frac{(\sigma_e + \sigma_i) / \omega\varepsilon_0 + \varepsilon''}{\varepsilon'}.$$

Угол сдвига фаз δ соответствует времени, необходимому для поляризации вещества. Первое слагаемое в правой части уравнения (4.4) соответствует электрическому току, фаза которого сдвинута относительно наложенного электрического поля на 90° . Этот член уравнения показывает, какая часть энергии электромагнитного поля запасается веществом в форме электрического тока. Средняя энергия этого тока, запасаемая единицей объема вещества, равна:

$$W_{\text{cp}} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon' E^2.$$

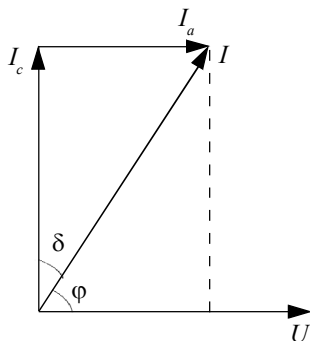


Рис. 4.7. Векторная диаграмма плотностей тока в диэлектрике [4]

Значение тангенса потерь характеризует способность данного материала при определенной температуре поглощать МВ-излучение определенной частоты и преобразовывать эту энергию в энергию теплового движения. Значение тангенса потерь изменяется для различных материалов в тысячи раз и обуславливает конечные эффекты взаимодействия материала в СВЧ-поле при определенной длине волны и интенсивности излучения. Второе слагаемое в уравнении Максвелла соответствует величине электрического тока, который находится в фазе с внешним электрическим полем. Это слагаемое показывает, какая часть энергии электромагнитного поля выделяется в веществе в виде теплоты. Средняя мощность нагрева на единицу объема вещества выражается уравнением:

$$P_{\text{ср}} = \frac{1}{2} \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \operatorname{tg}(\delta) E^2.$$

Важно подчеркнуть, что электронная проводимость может играть ключевую роль при микроволновом нагревании металлоподобных материалов и полупроводников. Эффективность нагрева вещества за счет электронной проводимости слабо зависит от частоты прикладываемого электромагнитного поля. Вид температурной зависимости эффективности нагрева вещества за счет электронной проводимости определяется его химической природой. Материалы со средними значениями проводимости (полупроводники, оксиды со смешанными степенями окисления, некоторые

порошкообразные металлы) нагреваются микроволновым полем более эффективно, чем хорошие проводники (некоторые металлы) и диэлектрики (оксиды и галогениды). Связано это прежде всего с тем, что значение фактора диэлектрических потерь при комнатной температуре у изоляторов низко, поэтому их эффективного нагрева не происходит, несмотря на то, что микроволновое поле проникает в их объем на большую глубину. Значение фактора диэлектрических потерь многих оксидных веществ резко возрастает с повышением температуры. Как уже отмечалось ранее, это зачастую приводит к заметной неоднородности температурного поля в объеме образца и к появлению так называемых горячих точек. С другой стороны, вещества со значительной электронной проводимостью слабо поглощают микроволновое излучение в связи с крайне малой глубиной проникновения последнего в объем образца. Глубиной проникновения (d) принято называть толщину слоя вещества, в котором происходит ослабление микроволнового излучения в e раз:

$$d_s = \frac{1}{(1/2\omega\mu_0\mu'\sigma)^{1/2}}.$$

Глубина проникновения микроволнового поля в материал может варьироваться от нескольких микрон до нескольких метров, например, при 25 °С глубина проникновения излучения с частотой 2,45 ГГц в медь и графит составляет 2,6 и 38 мкм, а в эпоксидную смолу и оксид алюминия – 0,73 и 187 м соответственно. В том случае, когда геометрические размеры образца существенно больше глубины проникновения в него микроволнового излучения, нагревание образца становится неравномерным.

Особый интерес представляет взаимодействие микроволнового поля с веществами, обладающими ионной проводимостью. Несмотря на то, что ионы на несколько порядков тяжелее электронов и из-за этого значительно менее подвижны, нагревание вещества за счет протекания ионных токов играет существенную роль при микроволновой обработке таких материалов, как, например, силикатные стекла. При наложении электромагнитного поля низкой частоты происходит перемещение ионов по вакантным позициям, что

приводит к возникновению объемного заряда в веществе. Облучение полем с более высокой частотой приводит к возбуждению колебаний, например, к колебанию ионов щелочных металлов в решетке силикатов. Эффективность нагревания вещества за счет ионной проводимости практически не зависит от частоты микроволнового излучения, однако сильно зависит от температуры, поскольку с ее повышением подвижность ионов значительно возрастает.

Помимо описанных выше закономерностей распространения микроволнового излучения и взаимодействия последнего с веществом, существенную роль в процессе микроволнового нагревания играют и теплофизические свойства обрабатываемого образца, поскольку эффективность и равномерность нагревания зависят не только от диэлектрических свойств образца, но и от его способности распределять выделившуюся теплоту по своему объему. Так, основной причиной неравномерного нагревания образцов является резкое увеличение значения фактора диэлектрических потерь с ростом температуры. При этом скорость диссипации теплоты в объеме образца оказывается недостаточной, и в нем образуются зоны с более высокой температурой, в которых поглощение микроволнового излучения происходит более интенсивно. Таким образом, несмотря на широко распространенное мнение о том, что одним из главных преимуществ микроволнового нагревания является равномерность распределения теплоты по объему образца, условия эксперимента, позволяющие избежать возникновения резких перепадов температуры по объему нагреваемого образца, следует подбирать более тщательно. Таким образом, эффективность взаимодействия вещества с микроволновым полем определяют три основные характеристики.

1. Электронная и ионная проводимость.

Существует оптимальный диапазон электронной проводимости, при котором обеспечивается наиболее эффективное взаимодействие вещества с микроволновым полем: хорошие изоляторы прозрачны для микроволнового поля, а вещества с высокой электронной проводимостью (металлы) из-за возникновения на их поверхности замкнутых токов отражают микроволновое излучение. Литературные

данные о микроволновой обработке веществ с высокой ионной проводимостью позволяют утверждать, что подобные вещества обладают весьма высокой поглощающей способностью. Отсутствие веществ, отражающих микроволновое поле вследствие высокой ионной проводимости, объясняется недостаточной концентрацией свободных ионных носителей заряда и их относительно малой подвижностью даже в лучших ионных проводниках.

2. Диэлектрическая проницаемость и фактор диэлектрических потерь.

В данном случае также существует некий оптимальный диапазон значений фактора диэлектрических потерь, определяющего поглощающую способность вещества, поскольку его увеличение влечет за собой уменьшение глубины проникновения микроволнового поля в образец. Таким образом, чем лучше вещество поглощает, тем меньший по размеру образец можно равномерно нагревать в микроволновом поле.

3. Теплопроводность.

В связи с увеличением поглощающей способности вещества с ростом температуры, при обработке веществ с низким значением теплопроводности обычно возникают локальные перегревы и образуются уже упоминавшиеся «горячие точки», поскольку выделившаяся теплота не успевает равномерно распределиться по объему обрабатываемого вещества. Для равномерного нагревания вещества микроволновым излучением необходимо, чтобы данное вещество обладало достаточно высокой теплопроводностью. При этом чем лучше поглощает вещество и чем сильнее его поглощающая способность зависит от температуры, тем большей теплопроводностью оно должно обладать для того, чтобы равномерно прогреваться в микроволновом поле [5].

Значения ε' и ε'' минералов определяются механизмами поляризации. Во всех кристаллах имеется электронная поляризация. Кристаллы, обладающие только электронной поляризацией (с ковалентными связями), имеют низкую (2–3, а самая большая 5,7 у алмаза) и очень низкий $\tan \delta$ (порядка 10^{-4}), вплоть до оптических частот. В кристаллах с ионными связями дополнительный вклад

в ϵ вносит ионная поляризация. Поэтому диэлектрическая проницаемость у них выше: галит – 5,9, флюорит – 6,7. Диэлектрические потери этих веществ остаются малыми – вплоть до ИК-диапазона, где начинается резонансная дисперсия. В табл. 4.1 приведены данные для типичных неполярных минералов.

Т а б л и ц а 4.1

Диэлектрические свойства неполярных минералов

Минерал	Формула	ϵ по осям а, б, с	Тангенс δ
Алмаз	C	5,7	$2 \cdot 10^{-4}$
Сера крист.	S	3,75; 3,95; 4,45	$5 \cdot 10^{-4}$
Кварц	SiO ₂	4,51; 4,65	$2 \cdot 10^{-4}$
Халцедон	SiO ₂	4	10^{-4} – 10^{-3}
Корунд	Al ₂ O ₃	a11; c9	$5 \cdot 10^{-5}$
Рутил	TiO ₂	a88; c170	$2 \cdot 10^{-4}$
Анатаз	TiO ₂	31	10^{-4} – 10^{-3}
Периклаз	MgO	9,8	$4 \cdot 10^{-4}$
Шпинель	MgAl ₂ O ₃	8,3	$5 \cdot 10^{-4}$
Галит	NaCl	5,9	10^{-4}
Сильвин	KCl	4,4	10^{-4}
Флюорит	CaF ₂	6,6	$2 \cdot 10^{-4}$
Циркон	ZrSiO ₄	11,5; 12,6; 12,8	10^{-4} – 10^{-3}
Муллит	3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	7	10^{-4} – 10^{-3}
Волластонит	CaOSiO ₂	6,3	$5 \cdot 10^{-4}$
Форстерит	Mg ₂ SiO ₄	7,1; 7,6; 7,1	$3 \cdot 10^{-4}$
Фаялит	Fe ₂ SiO ₄	8,8; 8,9; 8,6	10^{-3}

В проводящих веществах значительный или основной вклад в диэлектрические потери вносит их электропроводность. Вклад в $\operatorname{tg} \delta$ сквозной проводимости

$$\operatorname{tg} \delta_L = \gamma / (\omega \epsilon_0 \epsilon)$$

уменьшается с ростом частоты, но при γ выше 0,1 См/м оказывается определяющим даже в диапазоне СВЧ. Поэтому в таких минералах рассеиваемая мощность поля определяется электрической проводимостью и не зависит от ϵ . В табл. 4.2 приведены данные с различными механизмами потерь как релаксационными, так и сквозной проводимости. Следует отметить, что потери проводимости в полупроводящих веществах сильно растут с ростом температуры, а также с увеличением влажности.

Т а б л и ц а 4.2

**Диэлектрическая проводимость и тангенс угла потерь
для неорганических материалов со значимой ионной проводимостью**

Минерал	Формула	ϵ	$\operatorname{tg} \delta$
Мрамор	CaCO_3	8,8	10^{-2}
Магнезит	MgCO_3	10,6	10^{-2} – 10^{-3}
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	7,7	10^{-2}
Сидерит	FeCO_3	7	10^{-2}
Церуссит	PbCO_4	23	10^{-1} – 10^{-2}
Стронцианит	SrCO_3	7	10^{-2} – 10^{-3}
Ангидрит	CaSO_4	6,5	10^{-3}
Англезит	PbSO_4	14	10^{-2}
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,9	10^{-2}
Диаспор	HAlO_2	6,2	10^{-2}
Бемит	$\text{AlO}(\text{OH})$	8,3; 6,9; 7,8	10^{-2}
Гидраргиллит	$\text{Al}(\text{OH})_3$	8,4	10^{-2}

О к о н ч а н и е т а б л . 4.2

Минерал	Формула	ϵ	$\text{tg}\delta$
Гетит	HFeO_2	12	0,1
Лимонит	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	32	0,1
Якобсит	MnFe_2O_4	15	0,1
Хризоколла	$\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	13	$10^{-1}-10^{-2}$
Шеелит	CaWO_4	a11; c9,5	0,1
Габнерит	MnWO_4	19,3; 14,3; 16,5	0,1–1
Повеллит	CaMO_4	a24; c20	10^{-2}
Вульфенит	PbMO_4	a30; c40	0,1
Топаз	$\text{Al}_2[\text{SiO}_2](\text{F}, \text{OH})_7$	6,8; 6,8; 6,5	$10^{-3}-10^{-2}$
Диопсид	$\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	9,7; 7,3; 7,3	10^{-3}
Сподумен	$\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	7,6; 8,2; 10,5	$10^{-3}-10^{-2}$
Тальк	$\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	5	10^{-2}
Мусковит	$\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{OH}$	a13; c7	0,2
Флогопит	$\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{OH}$	a30; c6	0,3
Хлорит	$\text{Mg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{OH}_6$	a15; c7,3	0,1
Альбит	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	12; 8; 6,5	0,08
Анортит	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	7,2	$3 \cdot 10^{-4}$

В табл. 4.3 приведены данные для основных конструкционных материалов-диэлектриков.

Электрическая проводимость минералов с высокой ионной проводимостью представлена в табл. 4.4.

С учетом представленных данных по диэлектрической проницаемости и электрической проводимости существует классификация материалов по степени воздействия микроволнового поля с частотой 24,5 ГГц, представленная в табл. 4.5

Т а б л и ц а 4.3

Параметры диэлектрических материалов

Материал	Удельное объемное сопротив- ление, Ом · м	Относительная диэлектри- ческая проницаемость, $\text{А} \cdot 10^6, \text{К}^{-1}$	Тангенс угла диэлектри- ческих потерь при 1 МГц	Электри- ческая прочность, $\text{МВ} \cdot \text{м}^{-1}$
Полиэтилен	$10^{14} \dots 10^{15}$	2,3...2,4	$(2 \dots 5) \cdot 10^{-4}$	40...150*
Полистирол	$10^{14} \dots 10^{16}$	2,5...2,6	$(2 \dots 4) \cdot 10^{-3}$	20...120*
Фторпласт	$10^{12} \dots 10^{16}$	1,9...2,2	$(2 \dots 3) \cdot 10^{-3}$	40...250*
Полипропилен	$10^{12} \dots 10^{15}$	2,0	$(3 \dots 5) \cdot 10^{-4}$	30...150*
Лавсан	$10^{14} \dots 10^{15}$	3,1...3,2	$(3 \dots 10) \cdot 10^{-3}$	20...180*
Поликарбонат	$10^{14} \dots 10^{15}$	3,0	$(2 \dots 60) \cdot 10^{-3}$	30...150*
Полиимид	$10^{15} \dots 10^{16}$	3,5	$(1 \dots 2) \cdot 10^{-3}$	30...200*
ПВХ	$10^9 \dots 10^{13}$	3,1...3,4	0,015...0,018	35...45
Гетинакс	$10^8 \dots 10^{10}$	3,0...6,0	0,04...0,08	15...30
Стеклотекстолит	$10^8 \dots 10^{11}$	5,5...6,0	0,02...0,04	15...35
Бакелит	$10^8 \dots 10^{11}$	4,0	0,01	12...50*
Слюда	$10^{12} \dots 10^{14}$	6,0...8,0	$(1 \dots 6) \cdot 10^{-4}$	100...250*
Кварц	$10^{12} \dots 10^{14}$	3,8...4,2	$(2 \dots 3) \cdot 10^{-4}$	40...400*

* Верхние пределы указаны для тонких пленок.

Т а б л и ц а 4.4

Материалы с высокой ионной проводимостью

Минерал	Формула	Проводимость, См/м
Золото	Au	$4,4 \cdot 10^7$
Графит кристаллический	C	$2,5 \cdot 10^6$

Окончание табл. 4.4

Минерал	Формула	Проводимость, См/м
Куприт	Cu_2O	1–10
Халькозин	Cu_2S	10–30
Ковеллин	CuS	$10^2\text{--}10^6$
Борнит	Cu_2FeS_4	$10^2\text{--}10^5$
Халькопирит	CuFeS_2	$10^2\text{--}10^5$
Гематит	Fe_2O_3	10– 10^2
Магнетит	Fe_3O_4	10– 10^2
Титаномagnetит	$(\text{Fe,Ti})_2\text{O}_3$	0,1–1
Бикебиит	$(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_4$	0,1–10
Хромит	FeCr_2O_4	> 1
Касситерит	SnO_2	10– 10^3
Уранинит	UO_2	> 1
Пирит	FeS_2	10– 10^2
Пентландит	$(\text{Fe,Ni})_2\text{S}_8$	> 1
Молибденит	MoS_2	10– 10^3
Сфалерит	ZnS	$10^{-5}\text{--}10$
Галенит	PbS	$10^3\text{--}10^5$
Арсенопирит	FeAsS	0,1–1
Никелит	NiAs	$10^4\text{--}10^6$
Ильменит	FeTiO_3	1–10
Пирролюзит	MnO	0,1–1

**Классификация материалов по скорости нагрева
в микроволновом поле**

Вещество и его классификация	Скорость нагрева, °С/мин	Максимальная температура, °С
<i>Активные материалы</i>		
UO ₂	200	1100
MoS ₂	150	900
C(уголь)	100	1000
Fe ₃ O ₄	20	1000
FeS	135	500
CuCl ₂	20	450
Ni ₂ O ₃	400	1300
Co ₂ O ₃	300	900
CuO	200	800
Fe ₂ O ₃	170	1000
CuS	120	600
<i>Материалы «полупроводники»</i>		
Al ₂ O ₃	80	1900
PbO	70	900
MgO	33	1300
ZnO	25	1100
MoO ₃	15	750
<i>Неактивные материалы</i>		
CaO	5	200
CaCO ₃	5	130
SiO ₂	2–3	70

Рассеиваемая мощность для воды пропорциональна $\operatorname{tg} \delta$, величина которого зависит от содержания растворенных веществ (табл. 4.6).

Т а б л и ц а 4.6

Диэлектрические параметры воды при 20 °С [6]

Тип воды	Частота, ГГц	ε'	ε''	$\operatorname{tg} \delta$
Дистиллят	1	79,8	6,0	0,075
	3	77,2	13,1	0,17
Водопроводная	1	80	2,5	0,031
	3	80	17	0,21
Раствор NaCl 1 %	3	70	31,1	0,45

Применение МВ-излучения в практике

Микроволны, которые имеют короткую длину волны, особенно агрессивны, и от них очень трудно защититься. Любая щель или отверстие, большее $1/10$ длины волны, может быть причиной утечки, которая является недопустимой согласно требованиям безопасности, установленным международными стандартами. По этой причине необходимо, чтобы микроволновое оборудование было полностью закрыто металлическим кожухом, даже инспекционные окна должны быть соответственно защищены с помощью вставленных тонких металлических сеток. Поэтому в случае непрерывного промышленного процесса оборудование должно иметь открывающиеся двойные ставни или гибкую металлическую экранированную систему для предотвращения прямого контакта между внешней средой и полостью, пока продукт перемещается внутрь или наружу. В качестве альтернативы могут использоваться длинные экранированные ворота, оборудованные микроволновыми отражающими и поглощающими материалами. Однако их эффективность не может быть гарантирована при всех рабочих условиях. Радиочастоты, наоборот, имеют более «длинную» длину волны, что делает

их значительно менее агрессивными, они могут быть легче экранированы. В частности, возможно использование открытых туннелей для обработки продукта без какой-либо защиты, даже при мощности генератора 100 кВт и выше и при работе на полную мощность. Добавляются входные и выходные отверстия для продукта длиной 1 м и достаточная отражающая поверхность по периметру.

В качестве генераторов большой мощности используются магнетроны и клистроны. Благодаря более высокому КПД при мощности ниже 50 кВт доминируют магнетроны. Чаще всего применяются две частоты – 915 и 2450 МГц. Так как частота 915 МГц может использоваться не во всех случаях, то оптимальной в международной практике обычно считается частота 2450 МГц. Табл. 4.7 дает представление о современных российских магнетронах, выпускаемых ЗАО «НПП “Магратеп”», в сравнении с зарубежными приборами. Магнетрон М-116-100 (рис. 4.8) используется в установках размораживания рыбы, разупрочнения горных пород и в других случаях, где требуется повышенная глубина проникновения в материал [6].

Т а б л и ц а 4.7

Типы выпускаемых магнетронов

Тип магнетрона	Фирма	Частота, МГц	$P_{\text{вых}}$, кВт	U_a , кВ	КПД, %
М-116-50	Магратеп	915	50	13	75
М-116-100	Магратеп	915	100	19,5	85
М-137	Магратеп	433	50	13	75
М-168	Магратеп	2450	5	5	63
М-172	Магратеп	2450	2	5	70
YJ1600	Philips	2460	5	7,2	72
CWM-30S	CaliforniaTube Lab	2450	30	16,5	67
NL915-50	Richardson Electronics	915	50	15	83

Отечественные предприятия достигли значимых успехов в реализации промышленных задач, на рис. 4.9, 4.10, 4.11 представлена схема разогрева нефтепродуктов в железнодорожных цистернах.

Собственный опыт использования СВЧ-излучения в практических целях был связан с необходимостью кардинального сокращения времени обезвоживания проб шихты процесса высокотемпературного разложения сподумена известняком. Двухкомпонентная шихта обжигалась во вращающихся трубчатых печах при конечной температуре 1200 °С, а полнота извлечения лития в водный раствор и пригодность остаточной твердой фазы для производства белитоалюминатного цемента с уникальными свойствами, как показали исследования, во многом зависела от точности выдерживания соотношения $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в узком диапазоне значений. Применение микроволновых бытовых печей для обезвоживания проб еще в 1983 г., позволило на порядок сократить общее время аналитической процедуры и обеспечить устойчивые технико-экономические показатели комплексного производства моногидрата гидроокиси лития по известково-сподуменовой технологии, полностью ликвидировать необходимость вывоза хвостов и проблему их складирования [7, 8]. В те времена это событие не оставило значимого следа, а вскоре известково-сподуменовая отечественная технология была свернута под предлогом истощения сырьевой базы Забайкальского ГОКа, как и многие другие производства.

Возврат к прошлому опыту использования СВЧ-поля состоялся, по существу, в вынужденной ситуации, когда возникла необходимость разобраться с золотосодержащими пиритными хвостами Гайского ГОКа. Уровень исходного содержания около 1 г/т с самого начала вызвал массу сомнений в перспективах и целесообразности направления в целом, с учетом того, что заказчик не располагал возможностями комплексной переработки хвостов. Трудно представить достижение окупаемости процесса при выделении из тонны одного грамма целевого компонента. Тем не менее, условия договора не оставляли путей для отступления. Было показано, что до 85 % золота в пиритных хвостах представлено его упорными для извлечения формами и предложена уникальная методика



Рис. 4.8. Общий вид магнетрона

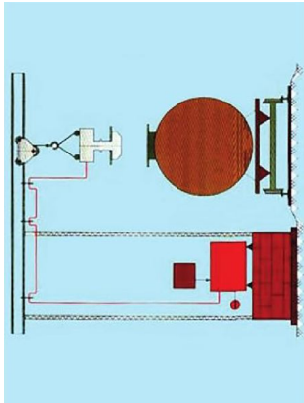


Рис. 4.9. Принципиальная схема установки для разогрева
мазута в ж/д цистернах
(предприятие «Элвис», Н. Новгород)



Рис. 4.10. Установка для сушки пиломатериалов
в СВЧ-поле (ООО «Моллес», Кострома)



Рис. 4.11. Микроволновая промышленная печь
для непрерывной обработки сыпучих материалов

определения золота и серебра в хвостах из увеличенных до 500 г навесок с использованием постадийного тиомочевинного выщелачивания с промежуточной активацией твердой фазы в микроволновом поле при температурах, не превышающих 250 °С [9, 10]. В результате проведенных исследований было установлено, что имеет место крайняя микронеоднородность распределения золота в массиве пиритных хвостов, диапазон содержания золота составляет 0,5–5,9 г/т. Переработка подобных массивов может окупиться только в комплексном варианте с выделением кварцевой составляющей для стройиндустрии, пиритной составляющей для никелевых заводов и концентрата благородных металлов, для переработки которого наиболее перспективны процессы активации в СВЧ-поле с тиомочевинным выщелачиванием. Для проведения работ использована обычная бытовая микроволновая печь.

Дальнейшее развитие исследований связано с использованием вакуумной микроволновой печи отечественного производства «Муссон-1» ООО «Ингредиент», Санкт-Петербург. Принципиальная схема пилотной лабораторной установки представлена на рис. 4.12.

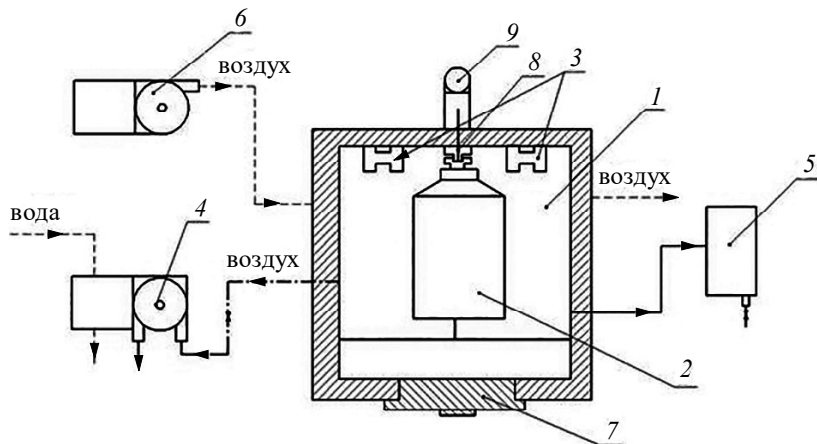


Рис. 4.12. Принципиальная схема пилотной лабораторной вакуум-выпарной установки:

1 – резонаторная камера; 2 – реактор-кристаллизатор; 3 – магнетроны; 4 – вакуум-насос; 5 – сборник конденсата; 6 – вентилятор; 7 – крышка загрузочного люка; 8 – головка вращающего вала; 9 – электродвигатель

Общий вид и некоторые детали установки представлены на рис. 4.13.

Изначально микроволновая вакуумная печь имела предназначение для обезвоживания пищевых продуктов, типа орехов, трав, моркови и т. п. Шестигранный реактор с накидной негерметичной крышкой, выполненный из фторпласта, удовлетворял этим условиям. Для расширения решаемых при исследовании задач были разработаны цилиндрические реакторы с резьбовой горловиной и универсальной фторпластовой ответной крышкой с шлицевым разъемом для подсоединения к приводу вращения и отверстиями для свободного удаления паров из реактора. Разработанное техническое решение было реализовано на основе стандартных широкогорлых банок, объемом 5, 10 и 20 (производства КНР) литров соответственно (рис. 4.14).

Заданное количество исходного раствора заливается в реактор-кристаллизатор, который помещается в рабочую камеру и фиксируется опорными механизмами соосно на валу электропривода. Затем люк рабочей камеры закрывается. На пульте управления устанавливается требуемое остаточное давление (разряжение) в рабочей камере, скорость вращения реактора-кристаллизатора, время выпарки и интенсивность теплопередачи. После запуска происходит включение вакуум-насоса и начинается откачивание воздуха и паров воды из рабочей камеры до требуемого остаточного давления. Затем включаются магнетроны, происходит нагрев и испарение воды. Конденсация паров воды осуществляется на поверхности рабочей камеры, которая охлаждается проточной водой из общего водоснабжения. Конденсат из рабочей камеры стекает в сборник. После завершения заданного цикла установка подает звуковой сигнал и отключается. Использование модернизированного варианта микроволновой вакуумной печи позволило смоделировать режимы упарки реальных сбросных растворов Красноярского завода цветных металлов, выяснить характер осложнений, связанных с отложением накипеобразующих солей на теплообменных поверхностях, обосновать необходимость использования затравочного режима. Другой пример упарки и последующей кристаллизации растворов с крайне высоким содержанием был связан с техническими



Рис. 4.13. Общий вид микроволновой вакуумной печи «Муссон-1»

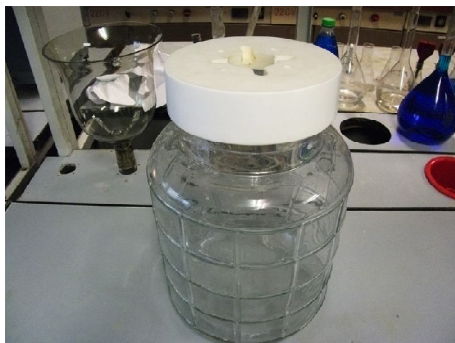


Рис. 4.14. Реактор-кристаллизатор с фторпластовой крышкой в сборе



Рис. 4.15. Формиат натрия после кристаллизации из раствора
(50-кратное увеличение)

маточными растворами производства пентаэритрита ООО «Метафракс». Их особенностью является высокая опасность образования плава в процессе упарки растворов при атмосферном давлении. Возможности микроволновой вакуумной печи позволили обеспечить получение формиата натрия в кристаллическом состоянии, пригодном для обезвоживания на центрифугах со шнековой выгрузкой осадка. Кристаллы формиата натрия, выделенные при моделировании процесса, представлены на рис. 4.15.

В настоящее время прорабатываются варианты доработки конструктивных элементов установки для реализации процессов глубокого обезвоживания кристаллогидратов в режиме одновременной дезинтеграции конечных продуктов и исследования высокотемпературных процессов магнетизирующего обжига ферритсодержащих материалов.

Библиографические ссылки

1. Бердонос С. С., Бердоносова Д. Т., Знаменская И. В. Микроволновое излучение в химической практике // Хим. технология. 2000. № 3. С. 2–8.
2. Новик Г. Я., Зильбершмидт М. Г. Управление свойствами пород в процессах горного производства. М. : Недра, 1994.
3. Стратегическая программа исследований технологической платформы «СВЧ-технологии» : утверждена 17 декабря 2012 года на заседании Наблюдательного совета технологической платформы «СВЧ-технологии» под председательством А. С. Якунина, директора департамента радиоэлектронной промышленности Министерства промышленности и торговли Российской Федерации
4. Электрорадиоматериалы : учеб. пособие для студентов вузов / Б. М. Тареев, Н. В. Кротова, В. М. Петров, А. А. Преображенский ; под ред. Б. М. Тареева. – М. : Высш. школа, 1978.
5. Ванецев А. С. Спекание оксидных порошков с использованием микроволнового воздействия // Микроволновой синтез простых и сложных металлооксидов из солевых прекурсоров : дис. ... канд. хим. наук. М., 2004.
6. Диденко А. Н., Зверев Б. В. СВЧ-энергетика. М. : Наука, 2000.
7. Пат. РФ № 2091776, 1994. Способ контроля качества белито-алюминатного цемента / Низов В. А, Биланчин В. М., Кабохин Г. Ф. Оpubл. 27.09.1997.

8. Заяв. № 94036359, 1994. Способ контроля качества спека / Низов В. А., Биланчин В. М., Крылов Г. Б. Опубл. 12.10.1995.

9. Пат. РФ № 2441079, 2012. Способ извлечения благородных металлов из упорных и бедных руд / Низов В. А. Опубл. 27.01.2012.

10. Пат. РФ № 2494160, 2012. Способ определения содержания золота и серебра в сульфидных рудах и продуктах их переработки / Низов В. А., Бакиров А. Р., Лисиенко Д. Г. Опубл. 27.09.2013.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современные проблемы действующих и создаваемых промышленных технологий неизбежно связаны с необходимостью интенсификации процессов на отдельных ключевых стадиях. Нет никакого сомнения в том, что энергоимпульсные воздействия, набор которых достаточно широк уже в настоящее время, призваны сыграть в этом вопросе решающую роль. Известная трудность поиска технических решений состоит в сложной иерархии возникающих проблем и сложившихся устойчивых производственных традиционных подходах организационного и квалификационного уровней. Представленное в пособии описание специфики призвано облегчить выбор типа воздействия при решении реальных задач с учетом как положительных, так и отрицательных последствий предпринятых усилий.

Банальные суждения о бесплатном сыре в мышеловке и незбылемости законов сохранения не должны стать непреодолимым препятствием в поисках наиболее оптимальных технических решений. В пособии затронут довольно широкий круг возможных воздействий на технологические процессы в гетерогенных системах. Восходящий поток с переменным гидродинамическим режимом предполагает наложение на линейную скорость не только периодически повторяющейся смены ламинарного и турбулентного режимов, но и возвратно-поступательного импульса столба жидкости в сообщающихся сосудах. Такая комбинация энергоимпульсного воздействия предполагает исключить вероятность ассоциации в агрегаты дисперсной среды, выявить индивидуальные свойства частиц и, как результат, реализовать процессы классификации по комплексному параметру: плотность, крупность и полная удельная поверхность.

В современном техническом мире, где техногенные образования и их накопления угрожают цивилизации, фракционирование на классы со стабилизацией физико-химических свойств последних – первое и главное условие успешности проектов. Механохимия

и кавитационные эффекты, сопровождающие данный вид воздействия, в настоящее время притягивают массовый интерес исследователей. Не исключено, что ближайшее будущее ознаменуется значимым прогрессом в теории, адекватно отражающей противоречивые результаты многочисленных экспериментов. Реализация же возможных преимуществ данного типа воздействия для масштабных производственных процессов во многом будет зависеть от разрешения противоречий, связанных с выбором конструкционных материалов или режимов, обеспечивающих целевую задачу обработки без побочных паразитных явлений.

Прогресс в распространении микроволновых воздействий, по-видимому, во многом будет связан с освоением технологами самых различных производств специфических знаний в области физики и привлечения специалистов с радиоэлектронным уклоном к решению задач технологического плана. Намечается явная необходимость сотрудничества на стыке наук. Что и когда применять в практической деятельности – вопрос не праздный. Узость специализации в научно-исследовательских кругах обусловлена затянувшимся этапом дифференциации методов познания, крайне малым периодом активной деятельности индивидуумов-специалистов на фоне бесконечности общественного развития. Гарантом успешности «разработчика» при этом, по-видимому, следует признать сочетание широты взглядов на решаемые проблемы, отбор критических узлов в общей цепи, их «расшивку» на высокопрофессиональном уровне и адаптацию найденных решений в общей технологии.

Ясно одно, что сочетание широты взглядов на проблемы и высокого профессионализма в специальных отраслях знаний – явление редкое, если не уникальное. Это качество может быть только приобретенным в результате непрерывного совершенствования специальных и организационных навыков в той или иной сфере деятельности. Вот, собственно, это и есть обоснование того, что для реализации значимых творческих потенциалов совершенствоваться необходимо всю сознательную жизнь.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
ГЛАВА 1. Гетерогенные системы в основе массовых технологий	6
ГЛАВА 2. Восходящий поток с переменным гидродинамическим режимом	41
ГЛАВА 3. Механохимия в ультразвуковом поле	65
ГЛАВА 4. Микроволновые поля в приложении к технологиям	112
Заключение	147

Учебное издание

Низов Василий Александрович
Никулин Валерий Александрович

ЭНЕРГОИМПУЛЬСНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Учебное пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *В. И. Попова*
Корректор *В. И. Попова*
Компьютерная верстка *Г. Б. Головина*

Подписано в печать 20.11.17. Формат 60×84/16.
Бумага офсетная. Цифровая печать.
Уч.-изд. л. 7,6. Усл. печ. л. 8,84 Тираж 50 экз. Заказ 237.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

Для заметок

